

Elèves-Ingénieurs en Sciences et Génie des Matériaux
2ème année

TRAVAUX PRATIQUES D'INTRODUCTION À L'ÉTUDE DES RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES

G. BARRAL (UJF)

B. LE GORREC (IUT 1)

C. MONTELLA (ISTG)

GRENOBLE 2003

SOMMAIRE

PRÉSENTATION ET ORGANISATION DES TRAVAUX PRATIQUES

PRÉSENTATION DES TRAVAUX PRATIQUES

Les Travaux Pratiques d'introduction à l'étude des réactions électrochimiques de 2ème année de la formation "Ingénieurs en Sciences et Génie des Matériaux" de Polytech'Grenoble sont une illustration, un prolongement des Cours de Thermodynamique Électrochimique (1ère année) et de Cinétique Électrochimique, Application à la Corrosion (2ème année). La connaissance des documents fournis dans le cadre de ces enseignements est donc nécessaire à la compréhension et l'analyse des expériences proposées.

Les expériences décrites dans ce recueil sont groupées selon deux thèmes[1]. La première partie traite de la prévision thermodynamique puis de l'observation de quelques réactions électrochimiques à l'interface métal / solution aqueuse. Le TP I.1 donne ainsi des exemples de réactions électrochimiques spontanées au sens thermodynamique mettant en jeu des processus de corrosion ou de cémentation. La corrosion est très dommageable pour les pièces et les structures métalliques et son étude, ainsi que celle des moyens de lutte contre la corrosion, est toujours d'actualité. La cémentation électrochimique quant à elle est une méthode de récupération de certains métaux à partir de bains ou d'effluents industriels. Un exemple de réactions électrochimiques spontanées se déroulant simultanément aux deux électrodes d'une pile en décharge est également donné dans ce TP.

Avant d'étudier les réactions électrochimiques non spontanées, il est nécessaire de se familiariser avec les régulations électriques adaptées à la commande des systèmes électrochimiques. C'est le but du TP I.2 et de l'Annexe à la fin du recueil qui donne les principes de fonctionnement d'une régulation en tension d'électrode ou en courant dans une cellule électrochimique à trois électrodes. Ce type de cellule est couramment utilisé pour les études de cinétique électrochimique.

[1] Les expériences proposées sont réalisées à des interfaces électrode / solution aqueuse pour des raisons de facilité de mise en oeuvre en TP. Si l'électrochimie des solutions aqueuses est très développée en milieu industriel dans des domaines variés tels que l'électrosynthèse, les dépôts métalliques, l'étude des phénomènes de corrosion, les capteurs et les générateurs électrochimiques, l'électrochimie en milieu de sels fondus et l'électrochimie des électrolytes solides tiennent également une place importante dans ces domaines. L'électrochimie mettant en jeu des polymères, l'électrochimie en milieu organique et la bioélectrochimie sont par ailleurs en développement.

Le domaine de l'électrolyse, c'est à dire l'étude des réactions électrochimiques non spontanées qui sont réalisées par apport d'énergie électrique extérieure, est abordé dans le TP I.3 en prenant des exemples de réactions de dépôt ou d'oxydation métallique (Cu) et de réactions de formation de gaz (H_2, O_2, Cl_2).

La seconde partie du recueil présente différents exemples d'études de réactions électrochimiques : réaction de formation de H_2, réactions de dépôt métallique et réactions de corrosion métallique. Le TP II.1 est consacré à la cinétique de formation du dihydrogène par réduction du proton sur différents métaux; il est une introduction à l'électrocatalyse. Les conditions de dépôt d'un métal (ou électrodéposition) et de son éventuelle compétition avec la formation de dihydrogène sont abordées dans le TP II.2 en prenant les exemples des dépôts cathodiques du cuivre et du cadmium. Le principe de la corrosion uniforme d'un métal au contact d'une solution agressive est illustré dans le TP II.3 par la technique de gravure électrochimique du cuivre par une solution aqueuse de chlorure de Fe^{III}. La corrosion galvanique résultant de la formation d'une pile électrochimique locale par mise en contact de deux métaux différents et d'une solution conductrice ionique est enfin étudiée dans le TP II.4 pour les couples Fe-Cu, Zn-Fe et Fe-Cr.

D'autres applications de l'électrochimie dans les domaines des générateurs et des capteurs électrochimiques, de la corrosion électrochimique, des composés électrochromes, sont étudiées de manière plus approfondie dans les enseignements pratiques (mini-projets) d'Applications de l'Électrochimie de 3ème année de la formation "Ingénieurs en Sciences et Génie des Matériaux".

ORGANISATION DES TRAVAUX PRATIQUES

Le déroulement des TP est linéaire et non cyclique. Le même TP est donc réalisé simultanément par tous les élèves. Ceci permet d'assurer une progression logique dans la réalisation des expériences.

Afin de permettre le travail des élèves en binôme, l'accueil en salle de TP est réalisé en alternance par demi groupe. Une séance de travaux pratiques est ainsi divisée en deux parties de deux heures chacune, l'une consacrée à la préparation du TP suivant et/ou à la rédaction du compte-rendu sur le TP précédent (en salle de travail et en présence d'un enseignant) et l'autre à la réalisation des expériences dans la salle de TP.

Le principe de l'alternance des deux demi-groupes en salle de travaux pratiques est indiqué sur le Tableau I.

Tableau I : Heures d'occupation de la salle de TP par un demi-groupe A ou B.

Semaine	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**
14 H - 16 H	**A**	**B**	**A**	**B**	**A**	**B**	**A**	**Exam**
16 H - 18 H	**B**	**A**	**B**	**A**	**B**	**A**	**B**	**Exam**

Le temps de travail consacré aux expériences étant court (2 h), une préparation du TP est nécessaire à sa bonne réalisation. Un travail de réflexion préalable à la réalisation des expériences est donc demandé aux étudiants. Le document "Notions élémentaires sur les cellules électro-chimiques" fourni dans le cadre du Cours d'Electrochimie a été réalisé dans le but de faciliter ce travail. Il est donc vivement conseillé d'amener ce document en TP. Une bibliographie est également fournie dans chaque TP, les ouvrages cités en référence pouvant être consultés en salle de travail.

La tenue d'un cahier de TP est également demandée par binôme. Pour chaque séance de TP, ce cahier comporte trois parties :

- les résultats du travail préparatoire,

- les notes informelles prises au cours de l'expérimentation (conditions expérimentales utilisées, schémas des montages, résultats des mesures, observations),

- le document de synthèse présentant les résultats les plus intéressants, leurs représentations graphiques et leurs exploitations.

Le contrôle des connaissances comprend le contrôle des cahiers de TP (note de contrôle continu) et un examen, sous la forme d'une épreuve individualisée avec le cahier de TP comme seul document autorisé, à la fin des travaux pratiques.

→ Comme pour tout travail technique, le respect de règles de sécurité est nécessaire en salle de TP. La manipulation de produits chimiques, de solutions corrosives nécessite le port d'une blouse. Il est de même recommandé de ne pas manger en salle de TP et il est interdit d'y fumer. L'utilisation d'appareils électriques (électrochimie) nécessite par ailleurs une séparation nette entre le plan de travail "chimie" (réalisation des solutions, flaconnage, etc.) et le plan de travail "électro" afin d'éviter tout risque inhérent à l'utilisation de l'électricité.

Bons TP malgré tout !

I- PRÉVISION ET OBSERVATION DE RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES

I.1- RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES SPONTANÉES : CORROSION, CÉMENTATION, PILE EN DÉCHARGE

1- PRÉSENTATION DU TP

Les réactions électrochimiques sont généralement associées au passage d'un courant dans une cellule d'électrolyse ou dans un générateur électrochimique en décharge. Il est également possible, dans des conditions expérimentales appropriées, d'observer des réactions électrochimiques à la surface d'une électrode qui n'est pas traversée par un courant. Il s'agit de réactions d'électrode spontanées au sens thermodynamique, dont le bilan est une réaction d'oxydoréduction interfaciale et qui conduisent à l'établissement d'une tension mixte d'électrode à l'abandon, l'adjectif mixte signifiant que deux couples redox au moins sont impliqués dans la réaction spontanée à l'interface métal / solution par opposition à une tension d'équilibre mettant en jeu un seul couple redox. L'exemple le plus fréquent de réactions spontanées est celui des réactions de corrosion électrochimique. Le dépôt métallique par cémentation et le dépôt chimique (ou "electroless" pour les anglo-saxons) sont des exemples d'applications pratiques des réactions électrochimiques spontanées.

D'autres réactions électrochimiques spontanées sont observables simultanément à la surface des deux électrodes d'une chaîne électrochimique de fem non nulle reliée à un circuit résistif extérieur. La chaîne fonctionne dans ce cas comme générateur électrochimique : pile ou accumulateur en décharge qui convertit spontanément de l'énergie chimique en énergie électrique.

1.1- But des expériences

Différentes expériences sont proposées dans ce TP. Pour chacune d'elles, on essaie de prévoir par un raisonnement thermodynamique le comportement du métal d'électrode au contact de la solution utilisée puis on observe le comportement expérimental de l'interface métal / solution.

La première démarche, décrite dans le chapitre 3 du document "Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques", consiste, après avoir établi la liste des espèces chimiques et des couples redox présents ou envisageables à l'interface métal / solution, en tenant compte du pH de la solution et de la présence ou non d'agents complexants en son sein, à prévoir du point de vue thermodynamique les réactions électrochimiques spontanées susceptibles de se dérouler à cette

interface à partir des données disponibles dans les ouvrages de la bibliographie : diagrammes potentiel-pH, tables de données sur les équilibres de solubilité ou de complexation.

La seconde démarche, développée dans la partie expérimentale du TP, consiste à mettre en évidence les réactions spontanées à l'interface métal / solution, soit directement à partir d'observations visuelles (modification éventuelle de l'état de surface du métal au cours de l'expérience), soit indirectement en caractérisant la tension mixte d'abandon du métal dans la solution (valeur de la tension mixte par rapport aux potentiels thermodynamiques des couples redox mis en jeu, variation temporelle de cette tension et/ou influence de l'agitation de la solution sur les mesures).

Une discussion fondée sur la comparaison des prévisions thermodynamiques, des résultats des mesures expérimentales et des observations visuelles doit être présentée en conclusion de chaque étude.

1.2- Choix des systèmes d'étude

- Corrosion électrochimique : les processus de corrosion électrochimique des métaux et alliages au contact de solutions aqueuses sont très fréquents. Ils sont dommageables pour les structures métalliques. L'étude de la corrosion et des moyens de protection contre la corrosion est en conséquence largement développée dans les laboratoires ainsi qu'en milieu industriel.

Les expériences réalisées dans ce TP à partir de métaux "purs" (cuivre, fer, zinc et aluminium) et de solutions aqueuses acides ou basique, permettent l'utilisation des diagrammes potentiel-pH de l'Atlas de Pourbaix à des fins de prévision thermodynamique des réactions spontanées aux interfaces métal / solution aqueuse.

- Cémentation électrochimique : l'existence d'une tension mixte d'électrode à l'abandon peut dans certains cas être mise à profit pour déposer un métal sur un autre métal, sans apport d'énergie électrique extérieure, selon un processus de cémentation électrochimique. Les réactions de cémentation sont utilisées afin de récupérer certains métaux dans les éfluents industriels.

L'observation de la cémentation du cuivre sur différents métaux est proposée comme exemple dans ce TP.

- Pile électrochimique en décharge : les réactions spontanées se déroulant simultanément aux deux électrodes (Cu et Zn) d'une pile Daniell en décharge sont également étudiées et observées dans ce TP.

1.3- Documents à consulter et bibliographie

La lecture du chapitre 3 du document “Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques” est nécessaire. Les ouvrages suivants, disponibles en salle de travail, peuvent être consultés :

- M. Pourbaix, Atlas d'Équilibres Électrochimiques, Ed. Gauthier-Villars (1963).
- J. Besson, Précis de Thermodynamique et Cinétique Électrochimiques, Ellipses, Ed. Marketing (1984).
- J. Sarrazin et M. Verdaguer, L’oxydoréduction, Concepts et Expériences, Ellipses, Ed. Marketing (1991).
- M. Bernard et F. Busnot, Usuel de Chimie Générale et Minérale, Dunod (1984), 2ème édition (1996).

2- PRÉPARATION DU TP

2.1- Corrosion et cémentation électrochimiques

Parmi les métaux Al, Zn, Fe, Cu et Pt, indiquer lesquels sont susceptibles du point de vue thermodynamique de se corroder à 25°C au contact d’une solution aqueuse (considérer successivement le cas d’une solution désaérée puis celui d’une solution aérée) de :

- H_2SO_4 10^{-1} M
- NaOH 10^{-1} M
- $CuSO_4$ 10^{-1} M à pH = 2 (H_2SO_4)
- $FeCl_3$ 10^{-1} M à pH = 1 (HCl)

Quelles réactions électrochimiques sont susceptibles d’être mises en jeu dans les processus de corrosion précédents ? (traiter complètement deux ou trois exemples choisis en fonction des expériences réalisées par la suite).

2.2- Pile électrochimique en décharge

Une pile Daniell est constituée d’une électrode de cuivre plongée dans une solution de sulfate de cuivre 10^{-1} M à pH = 2 et d’une électrode de zinc plongée dans une solution de sulfate de zinc 10^{-1} M également à pH = 2, les deux solutions étant séparées par un vase poreux.

Prévoir du point de vue thermodynamique la nature des tensions d’abandon des deux électrodes (tension d’équilibre ou tension mixte ?). En pratique les tensions d’abandon des deux électrodes sont peu éloignées des potentiels thermodynamiques des couples Cu^{2+} / Cu et Zn^{2+} / Zn. Prévoir les polarités des deux électrodes de la pile à l’abandon.

La pile précédente étant supposée reliée à un circuit de décharge résistif, prévoir les polarités des deux électrodes et leurs sens de fonctionnement (anode, cathode). Ecrire les réactions d'électrode et le bilan de fonctionnement de la pile en cours de décharge.

Faire un schéma de la pile en décharge et indiquer le sens de circulation des électrons dans le circuit extérieur ainsi que le sens de déplacement des ions par migration électrique dans les deux solutions et au travers du poreux.

3- MATÉRIEL, ÉLECTRODES ET SOLUTIONS

3.1- Matériel

- millivoltmètre numérique et milliampèremètre,
- boite de résistances de 10 à 10^5 **Ω,**
- support d'électrodes,
- agitateur magnétique et barreau aimanté,
- béchers (100 ml et 400 ml), vase poreux, pissettes.

3.2- Électrodes

- <u>électrode de référence</u> : électrode au calomel saturée (ECS) munie d'un tube allonge contenant une solution aqueuse de nitrate de potassium 10^{-1} M, selon le schéma ci-après.

- <u>électrodes de travail</u> : électrodes métalliques (Cu, Fe, Zn et Al) enrobées dans une résine isolante et résistante aux réactifs chimiques. L'enrobage est réalisé de telle sorte que la partie de l'électrode en contact avec la solution possède une géométrie et une surface bien définies selon le schéma ci-après.

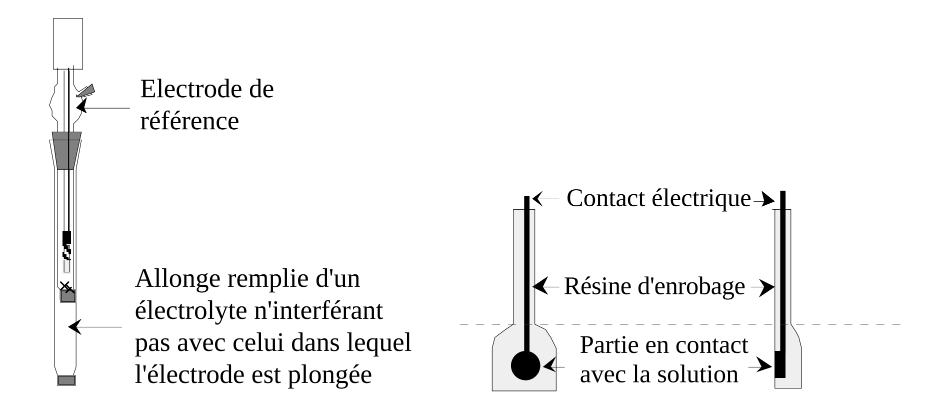


Fig. 1: Schémas d'une électrode au calomel munie d'une allonge et d'une électrode métallique dans sa résine d'enrobage.

L'état de la surface de chaque électrode doit être bien défini pour faire des mesures électrochimiques. Dans ce TP, les électrodes de travail subissent un polissage mécanique puis un nettoyage à l'eau distillée, avant expérience, selon le protocole indiqué ci-après. Ce traitement doit être recommencé chaque fois que l'état de surface de l'électrode a été modifié au cours d'une expérience.

Mode de préparation des électrodes (Cu, Fe, Zn et Al) : polissage au papier abrasif grade 1200 sous écoulement d'eau (un disque différent doit être utilisé impérativement pour chaque métal sur la polisseuse; chaque disque est repéré par le symbole chimique du métal correspondant; quelques secondes de polissage suffisent en pratique), puis rinçage à l'eau distillée et séchage au papier essuie-tout.

3.3- Solutions

Les solutions suivantes sont disponibles en salle de TP :

- H_2SO_4 10^{-1} M,
- NaOH 10^{-1} M,
- $CuSO_4$ 10^{-1} M à pH = 2 (H_2SO_4),
- $ZnSO_4$ 10^{-1} M à pH = 2 (H_2SO_4),
- $FeCl_3$ 10^{-1} M à pH = 1 (HCl).

→ Une attention particulière doit être portée au rinçage des béchers avant et après chaque manipulation ainsi qu'au repérage des différentes solutions afin de ne pas les mélanger. Verser les solutions usées dans les bidons de récupération prévus à cet effet.

4- EXPÉRIENCES I : PRÉVISION ET OBSERVATION DE TENSIONS MIXTES

4.1- Prévision thermodynamique

Sur le diagramme potentiel-pH d'un métal, on définit du point de vue thermodynamique[2] le domaine d'immunité ou domaine de stabilité du métal, le domaine de corrosion (domaine de stabilité des formes oxydées solubles du métal respectivement en milieu acide ou basique) et le domaine de passivation (domaine de stabilité des oxydes ou hydroxydes métalliques). On utilise pour cela le diagramme construit pour une concentration des formes oxydées dissoutes du métal considéré égale à 10^{-6} mol L^{-1} (convention de Pourbaix) lorsque la solution corrosive ne contient pas de forme oxydée soluble de l'élément considéré au début de l'expérience.

[2] M. Pourbaix, Atlas d'Équilibres Électrochimiques, Ed. Gauthier-Villars (1963).

La superposition du diagramme potentiel-pH d'un métal et de celui de l'eau permet de prévoir du point de vue thermodynamique les risques de corrosion de ce métal par oxydation spontanée du métal formant une espèce dissoute, couplée à la réduction simultanée du proton, de l'eau ou du dioxygène dissous. Il faut également tenir compte de la présence éventuelle d'autres oxydants dans la solution, Fe^{3+} par exemple, susceptibles d'entraîner une corrosion métallique.

4.2- Protocole expérimental

Pour chaque expérience, définie pour une électrode de travail et une solution données :

- observer l'état de surface de l'électrode de travail avant l'expérience,

- placer sur leur support l'électrode de travail et l'électrode de référence munie de son tube allonge contenant la solution de KNO_3 10^{-1} M,

- relier les deux électrodes au millivoltmètre de façon à pouvoir mesurer ultérieurement la tension de l'électrode de travail relativement à la référence,

- verser 50 ml environ de la solution d'étude dans un bécher propre de 100 ml puis y plonger les électrodes et un barreau aimanté,

- mesurer la tension d'abandon de l'électrode de travail et observer sa surface au cours de l'expérience,

- noter si la tension mesurée est stable dans le temps ou si elle évolue. Observer l'influence de l'agitation de la solution : comparer par exemple les mesures effectuées en absence et en présence d'agitation (vitesse de rotation moyenne du barreau aimanté). Comparer également les résultats obtenus par différents élèves pour avoir une idée de la reproductibilité ou non des mesures,

- observer la surface de l'électrode à la fin de l'expérience.

4.3- Expériences proposées

On peut, en utilisant les électrodes et les solutions fournies dans ce TP, réaliser des expériences pour essayer de mettre en évidence (choisir 2 ou 3 expériences parmi les suivantes) :

- la corrosion de l'aluminium en milieu basique,
- la corrosion du cuivre en milieu aéré,
- l'attaque de ce métal par les ions Fe^{III},
- la corrosion du fer, celle du zinc ou de l'aluminium en milieu acide.

D’un point de vue pratique, il est préférable de commencer par l’étude d’un cas simple[3] comme celui de l’interface Al / solution acide ou basique. Les interfaces Cu, Fe ou Zn / solution acide peuvent également être traités. L’étude de l’interface Cu ou Fe / solution Fe^{III} est plus délicate, prenant en compte la complexation par Cl^- des formes oxydées de Cu et Fe.

On peut également prévoir quels métaux, parmi ceux disponibles, sont susceptibles de donner lieu à des réactions de cémentation au contact des solutions fournies, puis réaliser les expériences correspondantes. On peut montrer par exemple que la cémentation de Cu est possible sur Fe ou Zn, alors que ces derniers ne peuvent pas être déposés spontanément sur Cu.

Il est intéressant dans ce cas de comparer la tension d’abandon de l’électrode (Zn ou Fe) subissant un dépôt de cuivre par cémentation et celle d’une électrode massive de cuivre mise au contact de la même solution de $CuSO_4$. Quelle conclusion peut-on en tirer ?

5- EXPÉRIENCE II : PILE EN DÉCHARGE

Réaliser une pile Daniell en plaçant dans un bécher propre de 400 ml le vase poreux, la solution de $CuSO_4$ 10^{-1} M à pH = 2 et l’électrode de cuivre dans le vase, la solution de $ZnSO_4$ 10^{-1} M à pH = 2 et l’électrode de zinc à l’extérieur du vase, en ajustant les niveaux de part et d’autre du vase, et l’ECS, munie de son allonge, dans le compartiment de l’électrode de zinc.

Mesurer les tensions d’abandon des électrodes de cuivre et de zinc par rapport à l’ECS ainsi que la fem de la chaîne.

Placer en série la pile Daniell, la boite de résistances (10^5 Ω) et un milliampèremètre (échelle de mesure 10 mA (augmenter la sensibilité par la suite si nécessaire), borne (+) du milliampèremètre du côté de l’électrode “positive” de la pile). Mesurer après environ 1 mn le courant débité par la pile (noter le sens de passage du courant), la ddp aux bornes de la pile (repérer les polarités des électrodes), les tensions de l’électrode de zinc et de celle de cuivre par rapport à l’ECS.

Refaire les mêmes mesures pour les valeurs 10^4, 10^3, 10^2, 10 et 0 Ω de la résistance extérieure puis observer les électrodes à la fin de l’expérience. Notons que pour une résistance extérieure nulle, la pile n’est pas en court-circuit puisqu’elle débite sur la résistance interne du milliampèremètre, soit quelques ohms pour l’échelle de mesure utilisée.

[3] La notion de simplicité est bien sur relative !

→ A la fin des expériences, verser les solutions usées dans le bidon de récupération prévu à cet effet puis rincer les électrodes, les béchers et le vase poreux avec de l'eau distillée. Ranger l'électrode de référence ECS dans son tube de protection contenant une solution saturée en KCl. Vider l'allonge, la rincer abondamment avec de l'eau distillée et laisser tremper son extrémité comportant une pastille poreuse dans de l'eau distillée. Placer le vase poreux dans un bécher rempli d'eau distillée.

6- EXPLOITATION DES RESULTATS

6.1- Corrosion et cémentation électrochimiques

Une discussion fondée sur la comparaison des prévisions thermodynamiques des réactions électrochimiques, des résultats des mesures expérimentales de tension d'abandon et des observations visuelles des surfaces des électrodes doit être présentée en conclusion de chaque étude.

6.2- Pile électrochimique en décharge

Tracer sur un même graphe la caractéristique courant-tension de l'électrode de cuivre et celle de l'électrode de zinc lorsque la pile débite, en respectant la convention des électrochimistes sur le signe du courant d'électrode. Indiquer sur le graphe les polarités (pôle (+), pôle (–)) et le sens de polarisation (anode, cathode) des deux électrodes et écrire les réactions électrochimiques principales se déroulant à leurs surfaces.

Écrire le bilan chimique des deux réactions spontanées aux électrodes de la pile en décharge et le comparer à la réaction d'oxydoréduction réalisée au cours de l'expérience de cémentation de Cu sur Zn. Quelle différence existe entre les deux expériences ? Le principe de fonctionnement des piles électrochimiques est fondé sur cette différence.

Tracer sur un autre graphe la caractéristique courant-ddp de la pile en décharge.

I.2- RÉGULATIONS EN TENSION OU COURANT POUR L'ÉTUDE DES SYSTÈMES ÉLECTROCHIMIQUES

1- PRÉSENTATION DU TP

Il s'agit de réaliser à partir d'un potentiostat (générateur électrique conçu pour la commande des systèmes électrochimiques) un montage potentiostatique (commande en tension d'électrode constante) puis un montage intensiostatique (commande en courant constant) en prenant tout d'abord comme cellule électrochimique fictive une boite de résistances puis en utilisant une cellule électrochimique réelle à trois électrodes qui est la cellule classique des études de cinétique électrochimique.

→ Il faut apprendre sur cette dernière à imposer correctement le sens de fonctionnement (anode ou cathode) de l'électrode de travail pour une commande en tension d'électrode et une commande en courant, ce type de raisonnement étant nécessaire pour les TP suivants.

2- PRÉPARATION DU TP

Prendre connaissance des principes de fonctionnement d'une régulation en tension d'électrode et d'une régulation en courant dans une cellule électrochimique à trois électrodes (cf. Annexe).

3- MATÉRIEL, ÉLECTRODES ET SOLUTIONS

3.1- Matériel

- potentiostat PRT 10 - 0.5 Tacussel, en mode "ΔV",
- milliampèremètre, millivoltmètre numérique,
- boîtes de résistances 0 - 10^3 Ω et 0 - 10^5 Ω,
- support d'électrodes,
- agitateur magnétique, barreau aimanté,
- bécher (250 ml), pissettes.

3.2- Électrodes

- électrodes de cuivre enrobées dans de la résine, de 1 cm^2 de surface, poncées au papier abrasif (grade 1200) sur la polisseuse, rincées à l'eau distillée puis séchées au papier essuie tout.
- électrode de référence : électrode au calomel saturée (ECS) munie d'un tube allonge contenant une solution aqueuse de nitrate de potassium 10^{-1} M.

3.3- Solutions

- $CuSO_4$ 10^{-1} M à pH = 2 (H_2SO_4),
- KNO_3 10^{-1} M (pour allonge, dans une pissette).

4- EXPÉRIENCES

4.1- Commande en tension d'un circuit électrique : montage potentiostatique

Une boîte de résistances (0 - 10^3 Ω) remplace ici la cellule électrochimique classique à trois électrodes. Ceci explique le choix des symboles T (travail) et A (auxiliaire) utilisés pour désigner les bornes situées aux extrémités de la boîte de résistances et du symbole R (référence) pour le point milieu. La résistance prise en totalité entre T et A a pour valeur 10^3 Ω , celle entre T et R est sélectionnée à l'aide du contacteur.

Prendre connaissance de la notice de fonctionnement du potentiostat PRT 10 - 0,5 en mode "ΔV" puis réaliser le montage potentiostatique de la figure 1.

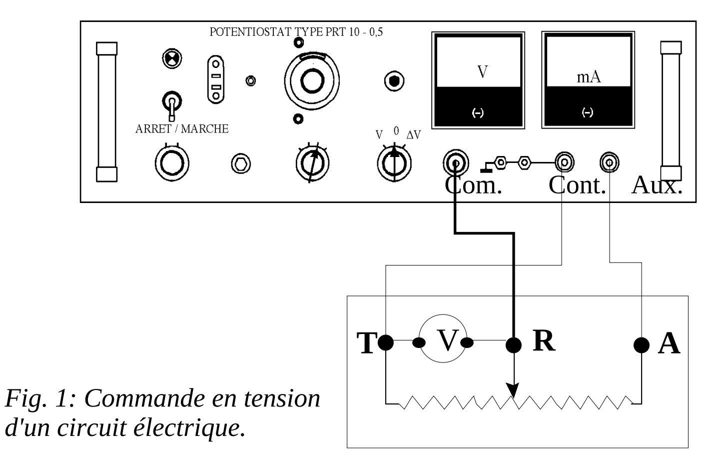


Fig. 1: Commande en tension d'un circuit électrique.

• Vérification du fonctionnement potentiostatique

Choisir une résistance de 400 Ω entre T et R puis afficher une ddp de consigne de 1 V sur le vernier du potentiomètre du potentiostat après avoir vérifié que le levier de blocage du potentiomètre n'est pas enclenché.

Pour imposer cette ddp entre les bornes T et R de la résistance, passer en mode de fonctionnement "ΔV". Mesurer la ddp imposée entre les points T et R à l'aide du millivoltmètre numérique et la comparer à la valeur de la ddp de consigne[4].

Faire varier la valeur de la résistance entre T et R (**la valeur 0 étant exclue**) et vérifier que la ddp reste constante entre ces deux bornes. Observer et expliquer les variations de ddp observées durant l'expérience sur le voltmètre situé sur la face avant du potentiostat qui indique la ddp entre ses bornes de sortie "contrôlée" et "auxiliaire" .

• Conditions de mesure correcte du courant avec un milliampèremètre

Remettre le sélecteur de fonction du potentiostat en position "0" avant d'effectuer toute modification du montage susceptible de détériorer la régulation : **un potentiostat ne doit pas fonctionner en circuit ouvert !**

Fixer une valeur de résistance égale à 400 Ω entre T et R. Mesurer le courant qui traverse le milliampèremètre [5] placé successivement entre :

- la borne de sortie "auxiliaire" du potentiostat et la borne A de la boîte de résistances,
- la borne de sortie "commande" du potentiostat et la borne R de la boîte de résistances,
- la borne de sortie "contrôlée" du potentiostat et la borne T de la boîte de résistances.

→ Expliquer les différences observées sur les valeurs du courant et de la ddp entre T et R, selon la position du milliampèremètre dans le circuit. En tirer une conclusion sur les conditions de mesure correcte du courant avec un milliampèremètre dans une cellule à trois électrodes en mode potentiostatique.

• Détermination du courant à partir de la mesure de la ddp aux bornes d'une résistance

Oter le milliampèremètre et insérer une résistance étalon dans le circuit (boîte de résistances variant de 10 à 10^5 Ω par décades) en tenant compte de la conclusion tirée de l'expérience précédente. Déterminer le courant qui traverse la résistance par mesure de la chute ohmique à ses bornes. La valeur de la résistance doit être choisie de telle sorte que la ddp à ses bornes n'excède pas la limite en tension de la régulation (10 V pour le potentiostat PRT utilisé), ni la capacité de

[4] Le contrôle de la ddp délivrée par le potentiostat est nécessaire car le zéro du potentiomètre peut être décalé !

[5] Les bornes d'entrée et de sortie du milliampèremètre ont une polarité ! Il est donc nécessaire de connaître à priori le sens de passage du courant dans le circuit pour brancher correctement cet appareil.

mesure du voltmètre utilisé (2 V ou 5 V selon les modèles disponibles en TP). Remettre le sélecteur de fonction du potentiostat en position “0” à la fin de l’expérience.

Que se passerait-il pour le milliampèremètre si l’on imposait – 1 V au lieu de 1 V comme ddp entre les bornes T et R de la boîte de résistances ? Quel avantage présente l’utilisation d’une résistance étalon et d’un millivoltmètre par rapport à celle d’un milliampèremètre pour la mesure du courant ? Quelle précaution doit-on prendre pour choisir la valeur de la résistance de mesure ?

4.2- Commande en courant d’un circuit électrique : montage intensiostatique

Réaliser le montage de la figure 2 où r désigne une résistance étalon (boîte de résistances variant de 10 à 10^5 Ω par décades). Insérer dans le montage un dispositif de mesure du courant, au choix milliampèremètre (attention aux polarités) ou résistance avec millivoltmètre en parallèle. Faire vérifier le montage par un enseignant avant de poursuivre l’expérimentation.

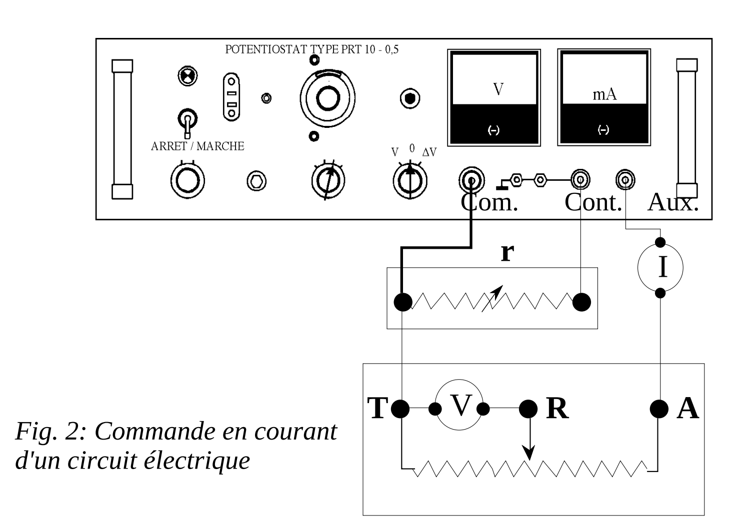


Fig. 2: Commande en courant d'un circuit électrique

Choisir une résistance de 400 Ω entre les bornes T et R puis calculer la valeur de la résistance étalon r du montage intensiostatique pour qu’un courant de 1 mA traverse le montage lorsque la ddp de consigne du potentiostat est voisine de 1 V.

Afficher cette ddp sur le vernier du potentiomètre et, pour imposer le courant, passer en mode de fonctionnement “ΔV”. Mesurer la ddp entre les bornes T et R de la résistance et le courant qui la traverse. Repérer le sens de passage du courant. Remettre le sélecteur de fonction du potentiostat en position “0” à la fin de l’expérience.

Que se passerait-il dans le circuit si l’on imposait – 1 V au lieu de 1 V aux bornes de la résistance r ? Le dispositif de mesure du courant (milliampèremètre ou résistance avec millivoltmètre en parallèle) a été placé sur la figure 2 entre la borne “auxiliaire” de la régulation et la borne A de la boîte de résistances. Quelle autre position peut être choisie, sans perturber le fonctionnement du circuit étudié, en mode de commande intensiostatique uniquement ?

4.3- Commande en tension d'une électrode dans une cellule à trois électrodes

Réaliser la cellule électrochimique suivante : deux électrodes de cuivre et une électrode au calomel munie d'une allonge, plongées dans une solution (150 ml environ) de sulfate de cuivre acidifiée par de l'acide sulfurique. Réaliser le montage potentiostatique de la figure 3.

Mettre en route l'agitation de la solution (vitesse de rotation moyenne du barreau aimanté). Mesurer la tension d'abandon $E_{I=0}$ de l'électrode de cuivre choisie comme électrode de travail, le sélecteur de fonction du potentiostat étant en position "0" (dans cette position, l'électrode de travail est à l'abandon).

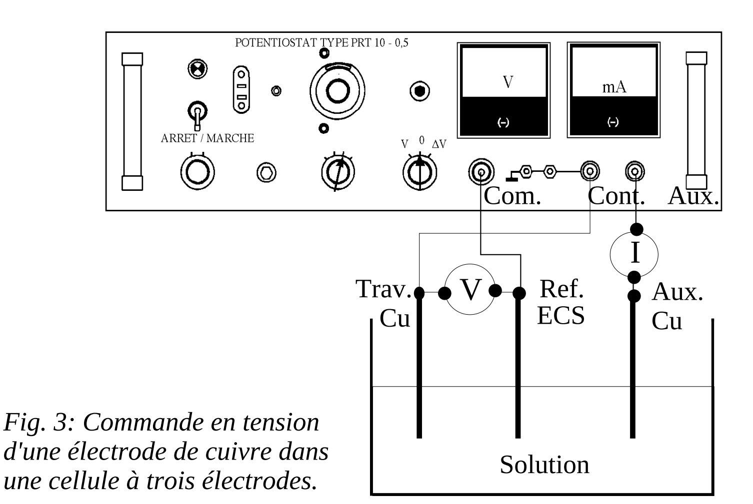


Fig. 3: Commande en tension d'une électrode de cuivre dans une cellule à trois électrodes.

• Expérience 1

Afficher sur le vernier du potentiomètre une ddp de consigne supérieure de 100 mV à $E_{I=0}$ puis l'imposer entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en passant en mode "ΔV". Déterminer le sens de passage du courant dans la cellule électrochimique et mesurer son intensité en régime stationnaire. Quel est le signe de la polarisation de l'électrode de travail ? Quel est le signe attribué au courant à la surface de l'électrode de travail, compte tenu de la convention des électrochimistes ? Et à la surface de l'électrode auxiliaire ? En déduire le sens de déroulement des réactions électrochimiques à la surface de l'électrode de travail et à celle de l'électrode auxiliaire.

Remettre le sélecteur de fonction du potentiostat en position "0".

• Expérience 2

On désire ensuite observer une réaction de réduction à la surface de l'électrode de travail. Quelle valeur de ddp de consigne doit-on afficher sur le vernier du potentiomètre ? Réaliser l'expérience pour une valeur de ddp n'excédant pas 100 mV d'écart par rapport à la tension d'abandon. Quel est le signe de la polarisation de l'électrode de travail ? Noter le sens de passage du courant et mesurer son intensité.

Remettre le sélecteur de fonction du potentiostat en position “0”.

• Conclusion

Comment peut-on prévoir le sens de passage du courant dans une cellule à trois électrodes, en mode de commande potentiostatique, à partir de la valeur de la ddp de consigne affichée sur le potentiostat et de celle de la tension d’abandon de l’électrode de travail ? Quelle différence existe entre la prévision précédente et celle faite auparavant pour une boîte de résistances ?

Existe-t-il une différence pour l’électrode de travail d’une cellule électrochimique à trois électrodes entre les deux situations suivantes en mode de commande potentiostatique :

- le sélecteur de fonction du potentiostat est en position “0”,
- le sélecteur de fonction du potentiostat est en position “ΔV” et la ddp de consigne est fixée à 0 ?

4.4- Commande en courant d’une cellule électrochimique

Conserver la cellule électrochimique du paragraphe précédent (repolir cependant les électrodes de cuivre) et réaliser le montage intensiostatique de la figure 4, en prenant r = 100 Ω comme résistance étalon. Faire vérifier le montage par un enseignant.

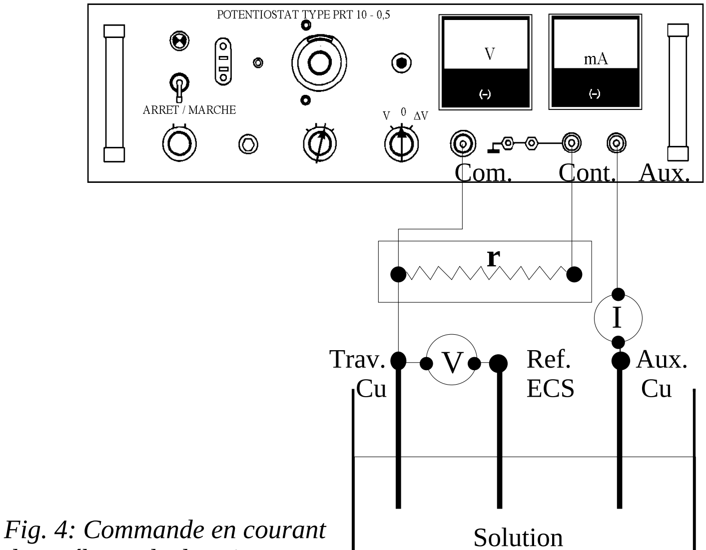


Fig. 4: Commande en courant d'une électrode de cuivre

Mettre en route l’agitation de la solution (vitesse de rotation moyenne du barreau aimanté). Mesurer la tension d’abandon $E_{I=0}$ de l’électrode de cuivre choisie comme électrode de travail, le sélecteur de fonction du potentiostat étant en position “0”.

• Expérience 1

Afficher une ddp de consigne positive sur le vernier du potentiomètre qui permette ultérieurement d'imposer un courant de 10 mA dans la cellule électrochimique. Passer en mode "ΔV".

Mesurer l'intensité du courant et noter son sens de passage dans la cellule. Mesurer la tension sous courant de l'électrode de travail et calculer sa polarisation. Quel est le signe de la polarisation ? Quel signe est attribué au courant sur l'électrode de travail ? Et sur l'électrode auxiliaire ?

En déduire le sens de déroulement des réactions électrochimiques à la surface de l'électrode de travail puis à la surface de l'électrode auxiliaire.

Remettre le sélecteur de fonction du potentiostat en position "0".

• Expérience 2

On désire ensuite observer une réaction de réduction à la surface de l'électrode de travail. Quel signe de la ddp de consigne doit-on choisir sur le vernier du potentiomètre ? Réaliser l'expérience pour une valeur de ddp n'excédant pas 1 V en valeur absolue. Quel est le signe de la polarisation de l'électrode de travail ? Noter le sens de passage du courant et mesurer son intensité.

Remettre le sélecteur de fonction du potentiostat en position "0".

• Conclusion

Comment peut-on prévoir le sens de passage du courant dans une cellule à trois électrodes, en mode de commande intensiostatique, à partir de la valeur de la ddp de consigne affichée sur la régulation ? Cette prévision est-elle différente de celle faite précédemment pour une boîte de résistances ?

Existe-t-il une différence pour l'électrode de travail d'une cellule électrochimique à trois électrodes entre les deux situations suivantes en mode de commande intensiostatique :

- le sélecteur de fonction de la régulation est en position "0",
- le sélecteur de fonction de la régulation est en position "ΔV" et la ddp de consigne est fixée à 0 ?

→ A la fin des expériences, remettre la solution dans son flacon d'origine puis rincer les électrodes et la verrerie avec de l'eau distillée. Ranger l'électrode de référence ECS dans son tube de protection contenant une solution saturée en KCl. Vider l'allonge, la rincer abondamment avec de l'eau distillée et laisser tremper son extrémité comportant une pastille poreuse dans l'eau distillée.

I.3- RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES NON SPONTANÉES : EXEMPLES D'ÉLECTROLYSES

1- PRÉSENTATION DU TP

1.1- But des expériences

Le but est double. Il s'agit d'une part de prévoir par un raisonnement thermodynamique la nature et le sens de déroulement des réactions susceptibles de se produire à la surface d'une électrode parcourue par un courant et d'autre part d'observer expérimentalement le comportement de l'interface électrode / solution afin d'en tirer des conclusions qualitatives sur les cinétiques des réactions envisagées précédemment.

1.2- Documents à consulter et bibliographie

La lecture du chapitre 3 du document "Notions élémentaires sur les cellules électro-chimiques" est nécessaire. Les ouvrages suivants peuvent être consultés en salle de travail :

- M. Pourbaix, Atlas d'Équilibres Électrochimiques, Ed. Gauthier-Villars (1963).
- J. Besson, Précis de Thermodynamique et Cinétique Électrochimiques, Ellipses, Ed. Marketing (1984).
- J. Sarrazin et M. Verdaguer, L'oxydoréduction, Concepts et Expériences, Ellipses, Ed. Marketing (1991).
- M. Bernard et F. Busnot, Usuel de Chimie Générale et Minérale, Dunod (1984), 2ème édition (1996).

2- PRÉPARATION DU TP

Prévoir du point de vue thermodynamique les réactions électrochimiques susceptibles de se dérouler à la surface d'une électrode de platine polarisée cathodiquement puis anodiquement dans une solution successivement :

- H_2SO_4 à pH = 1,
- HCl à pH = 1,
- $CuSO_4$ 10^{-1} M à pH = 1 (par addition d'H_2SO_4).

Indiquer dans quels domaines de tension d'électrode les réactions précédentes sont prévisibles lorsqu'on utilise une ECS comme électrode de référence.

3- MATÉRIEL, ÉLECTRODES ET SOLUTIONS

3.1- Matériel utilisé

- potentiostat PRT 10 - 0,5 Tacussel en mode de fonctionnement "ΔV",
- millivoltmètre numérique,
- milliampèremètre,
- boite de résistances (10 Ω à 100 kΩ),
- support d'électrodes,
- agitateur magnétique et barreau aimanté,
- bécher (250 ml), pissettes.

3.2- Électrodes

- électrode de travail : cylindre de platine enrobé dans de la résine, de 0,2 cm^2 de surface active, poli sur feutre à l'aide d'alumine en suspension dans de l'eau distillée, puis nettoyé à l'eau distillée dans un bac à ultra-sons et enfin séché à l'air,

- électrode auxiliaire : électrode en fil de platine rincée à l'eau distillée puis, en fin de TP, électrode de cuivre de 1 cm^2 de surface active, polie sur disque de papier abrasif (grade 1200) puis rinçée à l'eau distillée et séchée au papier essuie tout,

- électrode de référence au calomel saturée, équipée de son allonge contenant une solution de KNO_3 10^{-1} M.

3.3- Solutions

Les solutions utilisées sont disponibles sur les paillasses. Remettre les solutions dans leurs récipients ou dans les bidons de récupération, selon indication, après utilisation.

- H_2SO_4 10^{-1} M,
- HCl 10^{-1} M,
- $CuSO_4$ 10^{-1} M à pH = 1 (par addition d'H_2SO_4),
- KNO_3 10^{-1} M (pour allonge, dans une pissette).

4- EXPÉRIENCES

4.1- Solution d'acide sulfurique

Réaliser un montage intensiostatique (consulter la notice de mode d'emploi du potentiostat PRT et le principe du montage dans le TP précédent).

Mettre 150 ml environ de la solution d'acide sulfurique 10^{-1} M dans un bécher propre de 250 ml. Plonger dans cette solution l'électrode de platine de 0,2 cm^2 de surface (électrode de travail), l'électrode auxiliaire en fil de platine et une électrode de référence au calomel saturée (ECS) équipée d'une allonge contenant une solution de KNO_3 10^{-1} M. Positionner l'électrode de travail de manière à pouvoir observer sa surface durant l'expérience.

Régler une vitesse de rotation moyenne du barreau aimanté dans la solution et la maintenir constante tout au long de l'expérience.

Mesurer la tension de l'électrode de Pt pour des valeurs de la densité du courant imposé variant de – 5 mA cm^{-2} à 0 par pas de 0,5 mA cm^{-2}, en attendant de 30 s à 1 mn avant de faire chaque mesure. Observer la surface de l'électrode de travail au cours de l'expérience. Sortir l'électrode de Pt de la solution à la fin de l'expérience pour éliminer les bulles de gaz à sa surface puis la replonger dans la solution. Refaire l'expérience précédente pour des valeurs de la densité du courant imposé variant de + 5 à 0 mA cm^{-2}.

A la fin de l'expérience, remettre la solution d'acide sulfurique dans son flacon d'origine et rincer soigneusement le bécher et les électrodes à l'eau distillée.

4.2- Solution d'acide chlorhydrique

Refaire l'expérience précédente avec les mêmes électrodes en utilisant comme électrolyte 150 ml environ de la solution d'HCl 10^{-1} M.

A la fin de l'expérience, verser la solution d'acide chlorhydrique dans le bidon de récupération prévu à cet effet et rincer soigneusement le bécher et les électrodes à l'eau distillée.

4.3- Solution de sulfate cuivrique

Reprendre l'expérience précédente avec les mêmes électrodes mais en faisant varier cette fois la densité du courant imposé de + 5 à – 5 mA cm^{-2} par pas de – 0,5 mA cm^{-2} et en utilisant comme électrolyte 150 ml environ de la solution de $CuSO_4$ 10^{-1} M à pH = 1 (par addition d'H_2SO_4). Une fois atteinte la densité de courant de – 5 mA cm^{-2}, augmenter celle-ci par pas de 1 mA cm^{-2} et mesurer la tension de l'électrode de platine pour chaque valeur du courant jusqu'à l'observation d'une variation importante de cette tension. Remettre alors le sélecteur de fonction du potentiostat en position "0".

Conserver le montage intensiostatique, laisser la solution de sulfate cuivrique dans le bécher et rincer les électrodes à l'eau distillée. Observer l'électrode auxiliaire et noter que sa surface a changé de nature durant l'expérience précédente. Prendre cette électrode comme électrode de travail et une électrode de cuivre comme nouvelle électrode auxiliaire. Imaginer puis réaliser une expérience électrochimique permettant de restaurer l'électrode en fil de platine.

→ A la fin des expériences, remettre la solution de $CuSO_4$ dans son flacon d'origine et rincer soigneusement les électrodes et le bécher à l'eau distillée. Ranger l'électrode de référence ECS dans son tube de protection contenant une solution saturée en KCl. Vider l'allonge, la rincer abondamment avec de l'eau distillée et laisser tremper son extrémité comportant une pastille poreuse dans de l'eau distillée.

5- INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Tracer sur une même feuille les graphes courant-tension de l'électrode de platine pour les deux premières solutions étudiées. Représenter sur une autre feuille les résultats des expériences réalisées avec l'électrode de platine dans la solution de $CuSO_4$. Porter sur les graphes précédents les valeurs calculées des potentiels thermodynamiques des couples redox susceptibles d'être mis en jeu dans les réactions à la surface de l'électrode.

A partir des prévisions thermodynamiques établies dans le travail préparatoire, des allures des courbes courant-tension d'électrode et des observations visuelles faites au cours des expériences, caractériser les différentes réactions électrochimiques mises en jeu sur l'électrode de platine dans le domaine anodique et dans le domaine cathodique pour les trois solutions étudiées. Reporter ces réactions sur les courbes courant-tension.

Comparer les cinétiques des réactions de formation du dihydrogène, du dioxygène et du dichlore sur l'électrode de platine. Expliquer l'hystérésis observée entre les tracés aller et retour de la courbe courant-tension de l'électrode de travail dans la solution de sulfate cuivrique.



II- ÉTUDES DE RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES

II.1- FORMATION DE H_2 SUR DIFFÉRENTS MÉTAUX

1- PRÉSENTATION DU TP

La réaction électrochimique de formation du dihydrogène à une interface métal / solution aqueuse, procède selon le bilan suivant, écrit de manière conventionnelle :

$$2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2$$

que le proton (hydraté H_3O^+) soit réellement l'espèce réactive en milieu acide ou que ce soit l'eau en milieu neutre ou basique. La réaction précédente est possible du point de vue thermodynamique lorsque le potentiel d'électrode est inférieur au potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple H^+ / H_2. Cette réaction, lorsqu'elle se déroule à une vitesse notable, peut entraîner une augmentation du pH interfacial, plus ou moins importante selon l'intensité du courant d'électrolyse, le pH initial de la solution électrolytique et son éventuel pouvoir tampon.

C'est l'étude de la réaction électrochimique de formation de H_2 qui a conduit Tafel à introduire la relation empirique qui porte aujourd'hui son nom :

$$i = -\ a \exp(-\ b\eta) \quad \Leftrightarrow \quad \eta = -\ b^{-1} \ln |\ i / a\ |$$

i et η désignant respectivement les valeurs stationnaires de la densité du courant d'électrolyse et de la surtension d'électrode relative à la formation de H_2. Les termes a et b (tous deux positifs) dépendent de la température, de la nature du métal d'électrode et de la solution électrolytique. Le terme a en particulier peut varier de plusieurs ordres de grandeur selon le métal utilisé pour produire H_2.

Cette sensibilité de la réaction de formation de H_2 à la nature du substrat métallique M a été l'un des points de départ des études d'électrocatalyse qui ont permis de proposer des mécanismes de réaction de formation de H_2 comportant deux étapes et faisant intervenir l'espèce intermédiaire atomique H_{ad} adsorbée à la surface de l'électrode métallique, tel le mécanisme de Volmer-Tafel composé d'une étape d'électrosorption suivie d'une combinaison chimique d'adsorbats selon :

$$H^+ + e^- + M \leftrightarrow M\text{-}H_{ad}, \qquad 2\ M\text{-}H_{ad} \leftrightarrow H_2 + 2\ M$$

ou celui de Volmer-Heyrovsky qui comprend deux étapes successives de transfert électronique, étape d'électrosorption puis étape d'électrodésorption, selon :

$H^+ + e^- + M \leftrightarrow M\text{-}H_{ad}$, $H^+ + e^- + M\text{-}H_{ad} \leftrightarrow H_2 + M$

L'étude théorique des mécanismes réactionnels précédents permet, si l'on suppose que le transport du proton en solution ne limite pas la cinétique de réaction et si l'on fait certaines hypothèses sur les constantes de vitesse respectives des deux étapes et le domaine de tension d'électrode considéré, de prévoir des relations densité de courant-surtension de même forme que la relation empirique de Tafel. La grandeur a est alors fonction de l'enthalpie libre d'électrosorption de H à la surface de l'électrode (liaison $M\text{-}H_{ad}$) et dépend de la nature du métal utilisé pour produire H_2. Le terme b est fonction des facteurs de symétrie de transfert électronique des deux étapes du mécanisme réactionnel.

De manière qualitative, la réaction de formation de H_2 sur un métal est dite d'autant plus "rapide" que la valeur du paramètre a est grande pour ce métal. Notons que le concept de "rapidité" et à l'inverse celui de "lenteur" d'une réaction de transfert électronique se réfèrent aux valeurs des constantes de vitesse des réactions (réaction "rapide" correspondant à une valeur élevée de constante de vitesse) et non aux vitesses d'avancement des réactions qui dépendent bien sur des constantes de vitesse mais également des conditions expérimentales d'étude.

Si l'on procède dans des conditions expérimentales identiques (mêmes concentrations des espèces électroactives, même densité de courant, mêmes conditions d'agitation de la solution) et l'on suppose que le transport de matière dans la solution ne limite pas la cinétique de réaction, la réaction la plus "rapide" est celle pour laquelle la valeur de $|\eta|$ est la plus faible. Inversement, pour des conditions expérimentales identiques et une même valeur de surtension, la réaction la plus "rapide" est celle qui se produit à la plus grande vitesse (valeur de $|i|$ la plus grande). Ces notions de "rapidité" ou de "lenteur" des réactions de transfert électronique sont donc des notions relatives : une réaction est dite plus ou moins "rapide" qu'une autre. Une même réaction peut également être plus ou moins "rapide" selon la nature de l'électrode à la surface de laquelle elle se déroule. C'est le cas de la réaction de formation de H_2 étudiée dans ce TP.

Documents à consulter et bibliographie

Les ouvrages suivants peuvent être consultés en salle de travail :

- J. Besson, Précis de Thermodynamique et Cinétique Électrochimiques, Ellipses, Ed. Marketing (1984).
- J. Sarrazin et M. Verdaguer, L'oxydoréduction, Concepts et Expériences, Ellipses, Ed. Marketing (1991).
- J.-P. Diard, B. Le Gorrec et C. Montella, Cinétique Électrochimique, Hermann (1997).

2- PRÉPARATION DU TP

Ecrire la condition sur le potentiel d'électrode métal / solution H_2SO_4 1 M pour que la réaction de formation de H_2 par réduction du proton à l'interface métal / solution soit possible du point de vue thermodynamique. Imaginer une expérience (elle devra être réalisée dans ce TP) qui permette de mesurer le potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple H^+ / H_2 à l'aide d'une électrode de platine et de la solution d'acide sulfurique fournie.

3- MATÉRIEL, ÉLECTRODES ET SOLUTIONS

3.1- Matériel utilisé

- potentiostat PRT 10 - 0,5 Tacussel en mode de fonctionnement "ΔV",
- millivoltmètre numérique,
- milliampèremètre,
- boite de résistances (10 Ω à 100 kΩ),
- support d'électrodes,
- agitateur magnétique et barreau aimanté,
- bécher (250 ml), pissettes.

3.2- Électrodes

- électrode de travail, successivement :
  - platine puis nickel polis sur disque de feutre à l'aide d'alumine en suspension dans de l'eau distillée puis nettoyés à l'eau distillée dans un bac à ultra-sons et enfin séchés à l'air,
  - cuivre, cadmium, enrobés dans de la résine, polis sur disque de papier abrasif de grade 1200 (un disque différent doit être impérativement utilisé pour chaque métal) puis rincés à l'eau distillée et séchés au papier essuie tout,
  - mercure dans un réservoir en verre, à manipuler avec précaution pour ne pas verser de mercure,
- électrode auxiliaire : électrode en fil de platine rincée à l'eau distillée,
- électrode de référence au calomel saturée, équipée d'une allonge contenant une solution de KNO_3 10^{-1} M.

3.3- Solutions

Les solutions utilisées sont disponibles sur les paillasses :

- H_2SO_4 1 M,
- KNO_3 10^{-1} M (pour allonge, dans une pissette).

4- EXPÉRIENCES

Réaliser un montage intensiostatique (consulter le mode d'emploi de la régulation PRT et le principe du montage dans le TP I.2).

Mettre 150 ml environ de la solution d'acide sulfurique 1 M dans un bécher propre de 250 ml. Plonger dans cette solution l'électrode de travail (successivement Pt, Ni, Cu, Cd, Hg), l'électrode auxiliaire en fil de platine et une électrode de référence au calomel saturée (ECS) équipée d'une allonge contenant une solution de KNO_3 0,1 M.

Régler une vitesse de rotation moyenne du barreau aimanté dans la solution et la maintenir constante tout au long de l'expérience.

Mesurer la tension d'abandon de l'électrode de travail.

Mesurer la tension de l'électrode de travail pour des valeurs de la densité du courant imposé variant de –10 à –1 mA cm^{-2}, en attendant de 30 s à 1 mn avant de faire chaque mesure.

Uniquement pour l'électrode de platine, mesurer le potentiel thermodynamique d'oxydo-réduction du couple H^+ / H_2 selon le protocole défini au cours de la préparation du TP (§ 2).

→ A la fin des expériences, remettre la solution d'H_2SO_4 dans son flacon d'origine et rincer soigneusement les électrodes et le bécher à l'eau distillée. Ranger l'électrode de référence ECS dans son tube de protection contenant une solution saturée en KCl. Vider l'allonge, la rincer abondamment avec de l'eau distillée et laisser tremper son extrémité comportant une pastille poreuse dans de l'eau distillée.

5- INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

Préciser la nature des tensions d'abandon (tension d'équilibre ou tension mixte ?) des différentes électrodes utilisées.

Tracer sur une même feuille les graphes densité de courant- surtension d’électrode relatifs à la formation de H_2 sur les différentes électrodes.

Utiliser ensuite la représentation de Tafel : log | i | vs. η pour déterminer les paramètres a et b de la réaction pour chaque électrode.

Comparer qualitativement la cinétique de la réaction de formation du dihydrogène sur les différents métaux.

II.2- DÉPÔTS MÉTALLIQUES :
EXEMPLES DES DÉPÔTS CATHODIQUES DE Cu ET Cd

1- PRÉSENTATION DU TP

1.1- Dépôts métalliques

L'obtention d'un métal à partir d'un minerai comprend toujours une étape de réduction de l'élément chimique correspondant jusqu'au degré d'oxydation zéro. Cette étape peut souvent être réalisée par électrolyse d'une solution aqueuse de sel métallique ou d'une solution de sel fondu. Les procédés électrochimiques de dépôt métalliques sont ainsi utilisés industriellement pour préparer des métaux (électrométallurgie), purifier ces métaux (électroraffinage), obtenir des poudres métalliques et déposer des couches minces (métaux, alliages, composites) à la surface de différents matériaux (traitements de surface dans un but de protection contre la corrosion et/ou de décoration et/ou d'amélioration des propriétés de surface).

La principale réaction parasite possible pour un dépôt métallique réalisé à partir d'une solution aqueuse (c'est le cas dans ce TP) est la réaction de formation du dihydrogène par réduction du proton et/ou de l'hydrogène au degré d'oxydation I de l'eau. Un codégagement de H_2 diminue en effet le rendement faradique du dépôt métallique. Cette réaction peut modifier le pH interfacial de la solution électrolytique, lorsque celle-ci n'est pas très acide, ni très basique, ni tamponnée, et entraîner ainsi un risque de codépôt du métal et de l'hydroxyde métallique correspondant. Cette réaction peut enfin modifier la structure du métal déposé et faciliter l'inclusion d'hydrogène dans ce métal, ce qui peut le fragiliser. L'étude cinétique de la réaction de formation du dihydrogène, des réactions de dépôt cathodique des métaux et de leur éventuelle compétion est donc intéressante d'un point de vue théorique et pratique.

Une introduction à l'étude la réaction de formation électrochimique de H_2 sur différents métaux a été présentée dans le TP II.1. S'y reporter.

Le dépôt électrochimique d'un métal M peut dans certaines conditions être réalisé sans courant par une réaction d'oxydoréduction spontanée telle qu'une réaction de cémentation (cf. TP I.1) :

$n_1\ M^{n+} + n\ M_1 \rightarrow n\ M_1^{n_1+} + n_1\ M$,

ou un dépôt chimique (“electroless en franglais”), selon le bilan réactionnel suivant où Red et Ox désignent deux espèces redox dissoutes :

$M^{n+} + n\ Red \rightarrow M + n\ Ox$,

mais le plus souvent le métal M est obtenu par dépôt électrolytique cathodique à partir de son cation M^{n+} selon :

$M^{n+} + n\ e^- \rightarrow M$,

ou d’un ion complexe $ML_x^{(n-x)+}$ où L^- désigne un ligand (Cl^-, CN^- par exemple) et n–x peut être positif ou négatif :

$ML_x^{(n-x)+} + n\ e^- \rightarrow M + x\ L^-$.

Le dépôt électrochimique d’un métal à partir d’une solution aqueuse d’un de ses sels peut être concurrencé par la réaction de formation de H_2 par réduction du proton et/ou de l’hydrogène au degré + I de l’eau. En pratique, le dépôt métallique est possible si la réduction de M^{n+} ou celle de $ML_x^{(n-x)+}$ est plus “facile” que la réduction de H^+, c’est à dire lorsque la formation du métal à partir de ses ions demande moins d’énergie que celle de H_2 à partir de H^+ ou de H_2O.

Lorsque le potentiel thermodynamique (E_{th1}) du couple M^{n+} / M ou du couple $ML_x^{(n-x)+}$ / M est plus élevé que celui (E_{th2}) de H^+ / H_2, le dépôt du métal est favorisé du point de vue thermodynamique, puisqu’il est envisageable dans ce cas de déposer le métal en absence de tout dégagement de dihydrogène (Au, Ag, Cu par exemple) dans le domaine de potentiel $E_{th2} < E < E_{th1}$.

Par contre, le dépôt cathodique d’un métal correspondant à un couple redox M^{n+} / M ou $ML_x^{(n-x)+}$ / M de potentiel thermodynamique inférieur à celui de H^+ / H_2, ne peut être envisagé du point de vue thermodynamique sans dégagement simultané de H_2, ce qui est le cas de la majorité des métaux. Parmi les métaux dont le dépôt est très défavorable thermodynamiquement, certains, tel Cd étudié dans ce TP, peuvent être obtenus avec un bon rendement faradique par réduction de leurs ions en solution aqueuse parce qu’ils présentent une forte surtension (en valeur absolue) de dégagement de dihydrogène et que la réaction de dépôt métallique est relativement “rapide”. D’autres, tel Cr, sont déposés électrolytiquement avec un faible rendement faradique (10 à 15 %). D’autres enfin, tels Al, Na, K, ne peuvent pas être obtenus par électrolyse en solution aqueuse compte tenu des valeurs correspondantes des potentiels thermodynamiques et sont en conséquence produits industriellement par électrolyse de sels fondus.

1.2- Choix des systèmes d'étude

Les exemples des dépôts cathodiques du cuivre (dépôt favorable du point de vue thermodynamique) et du cadmium (dépôt défavorable du point de vue thermodynamique) sur une électrode à disque tournant de cuivre sont considérés dans la partie expérimentale de ce TP.

1.3- Documents à consulter et bibliographie

Se reporter au Cours d'Electrochimie pour l'étude de la Cinétique des réactions électrochimiques. La lecture du chapitre 3 du document "Notions élémentaires sur les cellules électrochimiques" est nécessaire. Les ouvrages suivants peuvent être consultés en salle de travail :

- M. Pourbaix, Atlas d'Équilibres Électrochimiques à 25 °C, Ed. Gauthier-Villars (1963).
- J. Besson, Précis de Thermodynamique et Cinétique Électrochimiques, Ellipses, Ed. Marketing (1984).
- D. Pletcher et F.C. Walsh, Industrial Electrochemistry, second edition, Chapman and Hall, (1990).
- J. Sarrazin et M. Verdaguer, L'oxydoréduction, Concepts et Expériences, Ellipses, Ed. Marketing (1991).
- J.-P. Diard, B. Le Gorrec et C. Montella, Cinétique Électrochimique, Hermann (1997).

2- PRÉPARATION DU TP

A partir des études thermodynamiques et cinétiques réalisées dans les TP précédents, immaginer et tracer les allures des courbes courant-tension d'une électrode à disque tournant de cuivre ($\Omega \neq 0$) dans les solutions :

- Na_2SO_4 0,2 M + H_2SO_4 (pH = 2),
- Na_2SO_4 0,2 M + $CuSO_4$ 0,01 M + H_2SO_4 (pH = 2),
- Na_2SO_4 0,2 M + $CdSO_4$ 0,01 M + H_2SO_4 (pH = 2),

en utilisant pour chaque solution le protocole suivant : on impose un balayage lent de la tension d'électrode de $E_{I=0}$ à E_{min} correspondant au dégagement du dihydrogène sur l'électrode. Le sens du balayage en tension est alors inversé et la tension d'électrode progressivement ramenée à sa valeur initiale. Comment seraient modifiées les courbes précédentes si l'on remplaçait l'électrode de cuivre par du platine ou du cadmium ?

3- MATÉRIEL, ÉLECTRODES ET SOLUTIONS

3.1- Matériel

- potentiostat PRT 10 - 0,5 Tacussel en mode de fonctionnement “ΔV”,
- millivoltmètre numérique, milliampèremètre,
- boite de résistances (10 à 10^5 Ω),
- enregistreur XY Goertz Servogor ou Sefram,
- support d’électrodes, électrode à disque tournant (EDT) Radiometer,
- béchers (250 ml), pissettes.

3.2- Électrodes

- électrode de travail : électrode à disque tournant (prendre connaissance du mode d’emploi de cette électrode avant de commencer les expériences) avec embout de cuivre poli (protocole identique à celui des TP précédents) de 4 ou 5 mm de diamètre (selon disponibilité),

- électrodes auxiliaires : électrode en fil de platine (expérience 1) puis électrode Cu de 1 cm^2 enrobée dans de la résine (expérience 2) puis électrode Cd de 1 cm^2 enrobée dans de la résine (expérience 3) soigneusement rincées à l’eau distillée,

- électrode de référence au calomel saturée, équipée d’une allonge contenant une solution de KNO_3 0,1 M.

3.3- Solutions

Les solutions utilisées sont disponibles sur les paillasses. Remettre les solutions dans leurs récipients ou dans les bidons de récupération, selon indication, après utilisation.

- **solution 1** : Na_2SO_4 0,2 M + H_2SO_4 (pH = 2),
- **solution 2** : Na_2SO_4 0,2 M + $CuSO_4$ 0,01 M + H_2SO_4 (pH = 2),
- **solution 3** : Na_2SO_4 0,2 M + $CdSO_4$ 0,01 M + H_2SO_4 (pH = 2).

4- EXPÉRIENCES ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS

4.1- Expérience 1

Réaliser le montage de la figure 1.

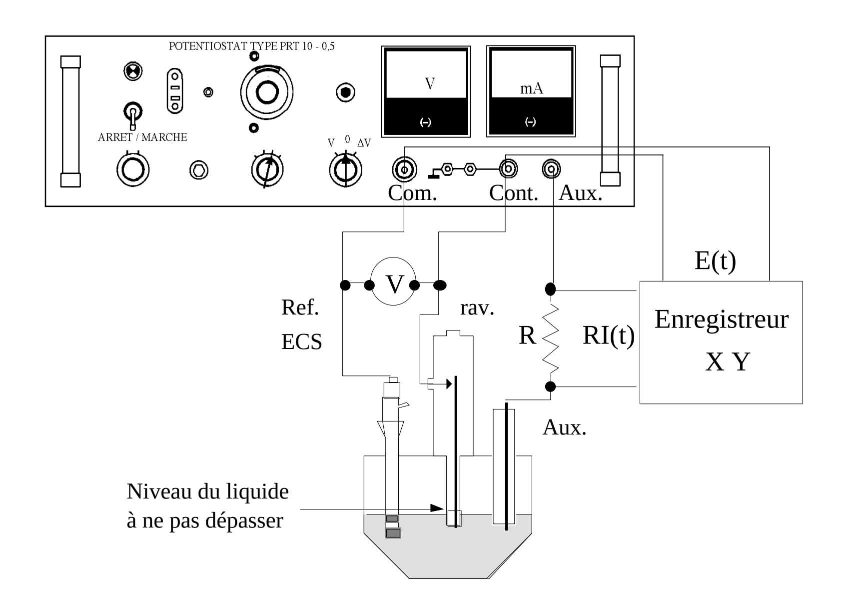


Fig. 1 : Montage avec potentiostat, électrode à disque tournant et enregistreur XY.

Mettre dans un bécher propre 150 ml environ de **solution 1**. Plonger dans cette solution l'électrode à disque tournant munie de son embout de cuivre (lire le mode d'emploi de l'électrode avant de commencer l'expérience et faire attention de ne pas immerger l'embout de plus de quelques millimètres), l'électrode auxiliaire en fil de platine et une électrode de référence ECS équipée d'une allonge contenant une solution de KNO_3 0,1 M.

Fixer une vitesse de rotation de l'électrode de travail égale à 1000 tr min^{-1}, puis mesurer sa tension d'abandon $E_{I=0}$.

Positionner le zéro de l'enregistreur et choisir les échelles de mesure des voies X et Y, sachant que le tracé ultérieur sera réalisé dans les intervalles [– 1,2 V, $E_{I=0}$] pour la tension d'électrode et [– 5 mA, 0] pour l'intensité du courant.

Le balayage linéaire de la tension d'électrode est réalisé par un pilote numérique. Vérifier que le pilote est relié au potentiostat sur la face arrière des appareils, mettre le sélecteur de commande du potentiostat en position "Extérieur" et lire le mode d'emploi du pilote avant de commencer l'expérience.

Choisir une vitesse de balayage v =10 mV s^{-1} et le mode "balayage double" entre les bornes $E_0 = E_{I=0}$, $E_1 = -1,2$ V et $E_2 = E_{I=0}$. Enregistrer la courbe courant-tension de l'électrode de travail puis remettre les deux voies de l'enregistreur XY et le sélecteur de fonction du potentiostat en position "0". Laisser la feuille de papier millimétré sur l'enregistreur pour la suite.

Récupérer la solution dans son flacon d'origine. Rincer soigneusement les électrodes et le bécher avec de l'eau distillée.

Interprétation des résultats expérimentaux

Ecrire les réactions qui se déroulent à la surface de l'électrode de travail dans les conditions de l'expérience et indiquer dans quels domaines de tension d'électrode ces réactions se produisent. Comparer ces observations expérimentales aux prévisions thermodynamiques faites précédemment.

4.2- Expérience 2

Mettre dans un bécher propre 150 ml environ de **solution 2**. Remplacer le fil de platine par l'électrode auxiliaire de cuivre. Conserver le montage, le protocole expérimental (sauf v = 20 mV s^{-1}) et les réglages précédents et enregistrer la courbe courant-tension de l'électrode de travail (balayages aller et retour) sur la même feuille de papier millimétré que précédemment. A la fin de l'expérience, remettre les deux voies de l'enregistreur XY et le sélecteur de fonction du potentiostat en position "0".

Récupérer la solution dans son flacon d'origine. Rincer soigneusement les électrodes et le bécher avec de l'eau distillée.

Interprétation des résultats expérimentaux

Ecrire les réactions qui se déroulent à la surface de l'électrode de travail dans les conditions de l'expérience et indiquer dans quels domaines de tension d'électrode ces réactions se produisent. Comparer ces observations expérimentales aux prévisions thermodynamiques faites précédemment. Calculer l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion de l'ion Cu^{2+}. Comparer qualitativement les cinétiques de dépôt de cuivre et de formation de H_2 sur cuivre.

4.3- Expérience 3

Mettre dans un bécher propre 150 ml environ de **solution 3**. Remplacer l'électrode auxiliaire de cuivre par une électrode de cadmium. Faire un polissage léger de l'embout de cuivre avant expérience. Mesurer la tension d'abandon $E_{I=0}$ de l'électrode de travail pour Ω = 1000 tr min^{-1}.

Changer la feuille de papier millimétré sur l'enregistreur XY. Conserver le montage et le protocole expérimental de l'expérience 4.2 en modifiant toutefois les réglages de l'enregistreur XY de manière à disposer d'une plage de tension d'électrode de [– 1, 6 V, $E_{I=0}$] et d'un domaine d'intensité de courant de [– 5 mA, + 5 mA]. Enregistrer la courbe courant-tension de l'électrode de travail (balayages aller et retour) en imposant une vitesse de balayage v = 20 mV s^{-1} et un mode de "balayage double" avec $E_0 = E_{I=0}$, E_1 = – 1,6 V et $E_2 = E_{I=0}$, puis remettre les deux voies de l'enregistreur XY et le sélecteur de fonction du potentiostat en position "0".

→ A la fin des expériences, récupérer la solution dans son flacon d'origine, rincer soigneusement les électrodes et le bécher avec de l'eau distillée. Ranger l'électrode de référence ECS dans son tube de protection contenant une solution saturée en KCl. Vider l'allonge, la rincer abondamment avec de l'eau distillée et laisser tremper son extrémité comportant une pastille poreuse dans de l'eau distillée. Ranger l'électrode à disque tournant dans son coffret de protection.

Interprétation des résultats expérimentaux

Ecrire les réactions qui se déroulent à la surface de l'électrode de travail dans les conditions de l'expérience et indiquer dans quels domaines de tension d'électrode ces réactions se produisent. Comparer ces observations expérimentales aux prévisions thermodynamiques faites précédemment. Calculer l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion de l'ion Cd^{2+}. Comparer qualitativement les cinétiques de dépôt de cadmium et de formation de H_2 sur cadmium. Comparer également ces cinétiques et celles des réactions observées au cours de l'expérience précédente.

II.3- CORROSION ÉLECTROCHIMIQUE UNIFORME : EXEMPLE DE LA CORROSION DE Cu PAR Fe^{III}

1- PRÉSENTATION DU TP

1.1- Corrosion électrochimique

La corrosion d'un métal est une réaction spontanée d'oxydation de ce métal au contact de son environnement (gaz, solution aqueuse, sel fondu, etc.), se déroulant simultanément à la réduction d'un oxydant. La réaction bilan d'oxydoréduction met donc en jeu deux ou plusieurs phases différentes : métal, solution, gaz, ...; elle est spontanée au sens de la thermodynamique, c'est à dire que la variation d'enthalpie libre de réaction, $\Delta_r G$, est négative.

La corrosion sèche est due par exemple à l'action d'un gaz oxydant (O_2, SO_2, ...) sur un métal. A l'inverse, la corrosion électrochimique humide met en jeu, outre le métal oxydable, une ou plusieurs formes oxydantes, par exemple H_2O, O_2, H^+ généralement présents dans les solutions aqueuses (sol humide, atmosphère, eau de ville, eau de mer, eau de refroidissement dans un circuit d'échange de chaleur, solution dans un réacteur chimique, boissons ou jus dans les boites de conserve, liquide physiologique (salive, liquide synovial, ... au contact d'une prothèse métallique), etc.

D'autres formes oxydées dissoutes, sous forme ionique ou moléculaire, sont des moteurs fréquents de corrosion des métaux et alliages, tels que des gaz dissous (O_3, Cl_2, ...), cations (Cu^{2+}, Fe^{3+} , ...) et anions (ClO^-, NO_3^-, ...).

Une réaction de corrosion classique est l'oxydation d'un métal (Fe, Zn, Al, etc.) au contact d'une solution acide, avec réduction simultanée du proton, selon :

$$M \rightarrow M^{n+} + n\, e^-,$$

$$H^+ + e^- \rightarrow 1/2\ H_2,$$

avec comme bilan chimique de réaction d'oxydoréduction interfaciale :

$$M + n\, H^+ \rightarrow M^{n+} + n/2\ H_2.$$

Par ailleurs, en milieu acide aéré, la réduction du dioxygène dissous est cause de corrosion de la plupart des métaux, exception faite de métaux nobles tels que Pt, Au, Rh au contact de solutions non complexantes, selon :

$M \rightarrow M^{n+} + n\ e^-$,

$1/2\ O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow H_2O$,

avec comme bilan chimique de réaction d'oxydoréduction interfaciale:

$M + n/4\ O_2 + n\ H^+ \rightarrow M^{n+} + n/2\ H_2O$.

Des réactions semblables peuvent être observées en milieu basique, par oxydation des métaux sous forme d'anions tels que $HZnO_2^-$, ZnO_2^{2-}, AlO_2^-, etc., et réduction de H_2O et/ou O_2.

1.2- Choix du système d'étude

La corrosion est le plus souvent dommageable pour les structures métalliques, mais certaines formes particulières de corrosion peuvent cependant être mises à profit, par exemple pour la récupération de métaux par une réaction de cémentation électrochimique (cf. TP I.1), ou la protection contre la corrosion par l'utilisation d'anode sacrificielle (cf. TP II.4), ou encore la gravure électrochimique. Cette dernière technique est utilisée pour réaliser des circuits imprimés par attaque du cuivre par une solution de chlorure de Fe^{III} ($FeCl_3$).

La réaction de corrosion de Cu par Fe^{III} met en jeu simultanément l'oxydation spontanée de Cu en une (ou deux) forme(s) oxydée(s) de degré I, CuCl (peu soluble) et/ou $CuCl_2^-$ (selon les concentrations des espèces dissoutes) notée(s) Cu^I par la suite pour simplifier les expressions (attention, le diagramme E-pH de l'élément Cu dans l'Atlas de Pourbaix n'est pas utilisable en présence du ligand Cl^- qui stabilise le degré d'oxydation I du cuivre !) et la réduction de l'ion complexe $FeCl_2^+$ en ion complexe $FeCl^+$, notés respectivement Fe^{III} et Fe^{II} par la suite, selon :

$Cu \rightarrow Cu^I + e^-$, (1)

$Fe^{III} + e^- \rightarrow Fe^{II}$. (2)

La réaction bilan chimique du processus de corrosion s'écrit donc de manière simplifiée :

$Cu + Fe^{III} \rightarrow Cu^I + Fe^{II}$, (3)

avec $\Delta_r G = -F\ (E_{th,Fe^{III}/Fe^{II}} - E_{th,Cu^I/Cu}) < 0$.

Le but de ce TP est de déterminer la vitesse de corrosion du cuivre en fonction de l'agitation de la solution (on utilise une électrode à disque tournant (EDT)) et de la concentration initiale en Fe^{III} dans la solution.

1.3- Bibliographie

- J. Sarrazin et M. Verdaguer, L'oxydoréduction, Concepts et Expériences, Ellipses, Ed. Marketing (1991).

- D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993).

- J.-P. Diard, B. Le Gorrec et C. Montella, Cinétique Électrochimique, Hermann (1997).

2- VITESSE DE CORROSION

A partir des diagrammes E-pH des éléments (Atlas de Pourbaix) et plus généralement des données thermodynamiques tabulées, il est possible de prévoir les risques de corrosion des métaux en présence d'espèces oxydantes dissoutes.

Mais, pour un métal corrodable, ce raisonnement d'ordre thermodynamique ne donne pas d'indication précise sur la vitesse de corrosion du métal, qui est pourtant le facteur essentiel d'un point de vue pratique. Cette vitesse dépend de nombreux paramètres tels que la nature de la forme oxydée du métal (espèce dissoute, sel peu soluble, oxyde ou hydroxyde couvrant ou non, protecteur ou non), les concentrations des espèces dissoutes, l'agitation du milieu corrosif, l'aération ou non de ce milieu, les constantes de vitesse des réactions électrochimiques mises en jeu et la température qui joue sur ces constantes.

La condition de corrosion pour un échantillon métallique au contact d'une solution s'écrit :

$I = \Sigma_j I_j = 0$,

où I est le courant total nécessairement nul puisque l'échantillon à l'abandon n'échange pas d'électrons avec un circuit extérieur et I_j est le courant partiel relatif à la réaction de rang j du processus de corrosion. Lorsque deux réactions électrochimiques seulement sont mises en jeu, oxydation d'un métal ($I_1 > 0$) et réduction d'un oxydant ($I_2 < 0$), alors[6] :

$I = I_1 + I_2 = 0$,

$E_{I=0} = E_{cor}$,

$I_{cor} = I_1(E_{cor}) = | I_2(E_{cor}) |$.

E_{cor} est le potentiel (ou tension) de corrosion du métal; c'est la tension mixte à l'abandon $E_{I=0}$ de l'échantillon métallique dans les conditions de corrosion, l'adjectif mixte signifiant ici que deux couples redox sont impliqués à l'interface métal / solution, par opposition à une tension

[6] Dans le cas général, I_1 et I_2 sont eux mêmes la somme de courants partiels d'oxydation et de réduction selon $I_j = I_{j,ox} + I_{j,red}$. Pour simplifier, on considère ici des conditions telles que pour chaque réaction on puisse négliger la vitesse de la réaction inverse, soit $I_1 \approx I_{1,ox}$ et $I_2 \approx I_{2,red}$. Ceci est vérifié par exemple dans des conditions d'irréversibilité cinétique des réactions ou en l'absence des produits de réaction au début de l'expérience.

d'équilibre mettant en jeu un seul couple redox. I_{cor}, courant de corrosion, est la valeur du courant d'oxydation du métal au potentiel de corrosion; c'est aussi la valeur absolue du courant de réduction de l'oxydant au même potentiel (Fig. 1).

Le plus souvent, seule la courbe globale I-E de l'électrode métallique (schématisée en trait épais sur la figure 1, avec $I = I_1 + I_2$) est accessible expérimentalement, d'où la difficulté de mesure directe du courant de corrosion I_{cor}. Différentes méthodes électrochimiques de détermination de ce courant sont utilisables, mais leur étude (extrapolation de droites de Tafel, micropolarisation, méthode d'impédance) sort du cadre de ce TP.

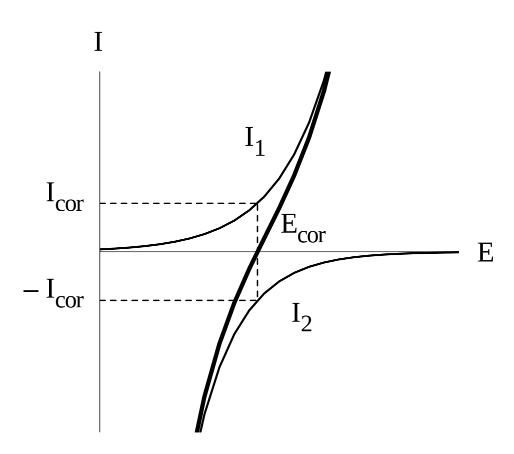


Fig. 1: Représentation schématique de la courbe I-E d'un métal corrodable. I_1 est le courant d'oxydation du métal et I_2 le courant de réduction de l'oxydant. Le courant total d'électrode, $I = I_1 + I_2$, est représenté en trait épais.

→ Pour un échantillon métallique se corrodant de manière uniforme, la vitesse de corrosion est la vitesse de la réaction d'oxydation du métal par unité de surface de l'interface métal / solution et par unité de temps. Pour caractériser cette vitesse, les corrosionistes utilisent également la densité du courant de corrosion du métal et, d'un point de vue plus pratique, l'épaisseur de métal (en général exprimée en µm) consommée par unité de temps (souvent l'année en milieu industriel).

→ Ces définitions ne s'appliquent pas lorsque la corrosion est irrégulière, sélective, localisée etc.

3- PRÉPARATION DU TP

Prendre connaissance du diagramme E-pCl du cuivre tracé dans la littérature[7] pour un pH acide et une concentration totale des formes oxydées solubles de cet élément égale à 10^{-2} mol L^{-1}. En utilisant les données thermodynamiques correspondantes, calculer le potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple Cu^{I} / Cu en fonction du logarithme de la concentration en espèce oxydée dissoute de l'élément Cu pour pH = 0, pCl = 0 et log c ≥ – 6, en tenant compte des espèces Cu, CuCl et $CuCl_2^-$.

[7] J. Sarrazin et M. Verdaguer, L'oxydoréduction, Concepts et Expériences, Ellipses, Ed. Marketing (1991).

En déduire les risques de corrosion du cuivre dans la solution de $FeCl_3$ utilisée dans la partie expérimentale du TP (pH ≈ 0, pCl ≈ 0). Le dioxygène dissous peut-il modifier la vitesse de corrosion du cuivre dans cette solution ?

4- MATÉRIEL, ÉLECTRODES ET SOLUTIONS

4.1- Matériel

- régulation électrochimique PRT 10-0.5 Tacussel ou PJT 24-1 Radiometer,
- pilote numérique PIL 101 Radiometer,
- support d'électrodes,
- électrode à disque tournant (EDT) Radiometer et dispositif d'asservissement de vitesse,
- table traçante XY Goertz Servogor ou Sefram,
- béchers (100 ml).

4.2- Électrodes

- électrode de référence : électrode au calomel saturée (ECS) munie d'une allonge contenant une solution de KNO_3 0,1 M,
- électrode auxiliaire: fil en platine soigneusement rincé avec de l'eau distillée,
- électrodes de travail : embouts d'EDT (section droite d'un cylindre de métal enrobé dans du PTFE) en cuivre (ϕ = 5 mm) ou en platine (ϕ = 2 mm) subissant le prétraitement suivant.

Polissage des embouts d'électrode :

→ L'embout de cuivre est poli mécaniquement (quelques secondes suffisent en pratique) sous circulation d'eau (papier abrasif grade 1200) puis nettoyé à l'eau distillée et enfin séché au papier essuie tout avant expérience. Ce traitement doit être recommencé chaque fois que l'état de surface de l'électrode a été modifié au cours d'une expérience.

→ L'embout en platine est poli sur disque de feutre (quelques secondes suffisent en pratique), sans circulation d'eau, en humectant le feutre avec une suspension d'alumine dans l'eau. Après polissage, l'embout en platine est rincé à l'eau distillée puis placé dans un petit bécher contenant de l'eau distillée propre pour nettoyage dans un bac à ultrasons (un minute environ). L'embout est enfin séché à l'air avant expérience.

4.3- Solutions

Les solutions suivantes sont disponibles en salle de TP:

- HCl 1 M,
- HCl 1 M + $FeCl_3$ 0,05 M.

5- PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

5.1- EDT et cellule électrochimique

Après polissage, nettoyage et séchage de l'embout (Cu ou Pt) selon le protocole du § 4.2, fixer l'embout sur l'EDT (lire la notice de mode d'emploi de l'EDT) puis positionner les électrodes sur le support d'électrode.

5.2- Montage électrique

Deux types d'expériences seront réalisées par la suite: mesures de tensions d'abandon d'électrodes et tracés de courbes courant-tension par balayage linéaire de tension d'électrode (prendre connaissance de la notice de mode d'emploi de la régulation électrochimique PRT 10-0,5 ou PJT 24-1 (selon disponibilité) et du pilote numérique PIL 101). Les enregistrements courant-tension seront réalisés sur table traçante XY.

→ Si l'on dispose d'une régulation électrochimique PJT, relier respectivement les sorties E et I_1 de la régulation aux voies X et Y de la table traçante, en respectant les sens de branchement. La sortie E délivre la ddp entre l'électrode de travail et celle de référence; la sortie I_1 délivre une ddp proportionnelle au courant traversant l'électrode de travail (1 V pour la valeur nominale de la gamme de courant utilisée sur la régulation; cette ddp est positive pour un courant d'oxydation et négative pour un courant de réduction à la surface de l'électrode de travail).

→ Sinon, réaliser un montage classique avec une régulation PRT + pilote + résistance dans le circuit de l'électrode auxiliaire pour pouvoir mesurer le courant sous forme de ddp (cf. Fig. 1 du TP II.2).

6- EXPÉRIENCES

6.1- Oxydation anodique de Cu dans HCl + $FeCl_3$

• Préparer 100 ml de solution d'HCl 1 M + $FeCl_3$ 0,025 M à partir des solutions fournies. Mettre 50 ml environ de cette solution dans la cellule d'électrolyse ou dans un bécher de 100 ml (garder le reste pour la suite).

• Polir l'embout de cuivre selon le protocole du § 4.2, puis monter l'embout sur l'EDT. Vérifier le bon contact entre l'électrode de cuivre et la prise extérieure de l'EDT à l'aide d'un multimètre (la résistance mesurée ne doit pas dépasser 1 ou 2 ohms; cette vérification devra être faite obligatoirement par la suite à chaque changement d'embout sur l'EDT). Imposer une vitesse de rotation de l'EDT de 2000 tr min^{-1}.

• Mesurer la tension d'abandon $E_{I=0}$ de l'électrode de cuivre, puis tracer sa courbe courant-tension (**courbe 1**) en utilisant les réglages suivants:

- EDT (cf. notice d'utilisation) : vitesse de rotation = 2000 tr min^{-1}.

- PJT (cf. notice d'utilisation) : commande en tension, gamme de courant 10 mA ou PRT (cf. notice d'utilisation) avec résistance de mesure du courant égale à 100 Ω.

- PIL (cf. notice d'utilisation) : liaison et réglage potentiostat = PJT ou PRT selon la régulation électrochimique utilisée, E_0 = – 300 mV, E_1 = $E_{I=0}$ + 80 mV, E_2 = E_0, mode de balayage double, vitesse de balayage en tension v = 1 mV s^{-1}.

- Table traçante (papier format A4) : voie X : 20 mV/cm; voie Y : 50 mV/cm. Position de la feuille millimétrée: feuille calée dans le coin gauche-bas de la table d'enregistrement. Position de l'origine des axes définie par rapport au coin droit-bas du quadrillage de la feuille: point de coordonnées – 5 cm (en X) et + 6 cm (en Y). N'enregistrer que le tracé aller ($E_0 \rightarrow E_1$) de la courbe courant-tension. Pour cela, relever la plume de la table traçante lorsque la valeur de E_1 est atteinte, puis interrompre le balayage (appuyer sur la touche stop du PIL). Après l'expérience, mettre les voies X et Y de la table traçante en position zéro et la régulation en position attente.

• Polir l'embout de cuivre puis refaire l'expérience précédente dans les mêmes conditions en conservant la même feuille d'enregistrement (**courbe 1'**). La comparaison des courbes 1 et 1' permet de juger de la reproductibilité des résultats expérimentaux.

• Reprendre ces deux tracés, pour une vitesse de rotation de l'EDT de 500 tr min^{-1}, en conservant la même feuille d'enregistrement et tous les réglages précédents (**courbes 2 et 2'**).

• Vider et rincer la cellule avec de l'eau distillée, mettre 50 ml environ de solution HCl 1 M + $FeCl_3$ 0,05 M dans la cellule et changer la feuille d'enregistrement sur la table traçante (tout en conservant les mêmes échelles et la même origine du graphe), puis refaire l'expérience précédente, pour la vitesse de rotation de l'EDT de 500 tr min^{-1} uniquement (**courbes 3 et 3'** pour tester la reproductibilité). Après l'expérience, mettre les voies X et Y de la table traçante en position zéro et la régulation en position attente.

6.2- Réduction cathodique de Fe^{III} sur platine

• Vider et rincer la cellule avec de l'eau distillée, puis y mettre 50 ml environ de solution d'HCl 1 M + $FeCl_3$ 0,025 M. Remplacer sur l'EDT l'embout de cuivre par celui de platine, après polissage à l'alumine sur feutre, nettoyage et séchage de ce dernier selon le protocole du § 4.2. Changer la feuille d'enregistrement sur la table traçante. Imposer une vitesse de rotation de l'EDT de 2000 tr min^{-1}.

• Mesurer la tension d'abandon $E'_{I=0}$ de l'électrode de platine, puis tracer sa caractéristique courant-tension (**courbe 4**) en utilisant les réglages suivants:

- EDT: vitesse de rotation = 2000 tr min^{-1}.

- PJT: commande en tension, gamme de courant 1 mA ou PRT avec résistance de mesure du courant égale à 1000 Ω.

- PIL: E_0 = 600 mV, E_1 = – 250 mV, $E_2 = E_0$, mode de balayage double, vitesse de balayage en tension = 5 mV s^{-1}.

- Table traçante: voie X: 50 mV/cm; voie Y: 50 mV/cm. Position de l'origine des axes fixée par rapport au coin gauche-haut du quadrillage de la feuille: point de coordonnées + 10 cm (en X) et – 5 cm (en Y). N'enregistrer que le tracé aller ($E_0 \rightarrow E_1$) de la courbe courant-tension. Pour cela, relever la plume de la table traçante lorsque la valeur de E_1 est atteinte puis interrompre le balayage (appuyer sur la touche stop du PIL).

• Vérifier que les résultats précédents sont reproductibles en recommençant le tracé de la courbe courant-tension (**courbe 4'**) dans les mêmes conditions que précédemment (le polissage de l'embout de platine n'est pas nécessaire entre les deux tracés). Ne pas vider la cellule, ni toucher aux électrodes, ni modifier les réglages de la régulation et de la table traçante pour l'expérience suivante.

• Reprendre l'expérience précédente pour une vitesse de rotation de 500 tr min^{-1} de l'EDT en conservant la même feuille d'enregistrement, les mêmes échelles et la même position de l'origine des axes (**courbe 5**) et vérifier la reproductibilité (**courbe 5')**. Après ces deux expériences, mettre les voies X et Y de la table traçante en position zéro et la régulation en position attente.

• Vider et rincer la cellule avec de l'eau distillée, mettre 50 ml environ de solution HCl 1 M + $FeCl_3$ 0,05 M dans la cellule et changer la feuille d'enregistrement sur la table traçante (tout en conservant les mêmes échelles et la même origine du graphe), puis refaire l'expérience précédente, pour la vitesse de rotation de l'EDT de 500 tr min^{-1} uniquement (**courbes 6 et 6'** pour tester la reproductibilité). Après l'expérience, mettre les voies X et Y de la table traçante en position zéro et la régulation PJT en position attente.

→ Rincer les électrodes et la cellule avec de l'eau distillée. Ranger l'électrode de référence ECS dans son tube de protection contenant une solution saturée en KCl. Vider l'allonge, la rincer abondamment avec de l'eau distillée et laisser tremper son extrémité comportant une pastille poreuse dans de l'eau distillée. Ranger l'EDT dans son coffret de protection.

7- COMPTE-RENDU

• Tracer sur une feuille de papier millimétré (**feuille A**) la courbe densité de courant-tension de l'électrode de cuivre, dans le domaine de tension d'électrode [– 250, – 80] exprimée en mV / ECS, pour une vitesse de rotation de 2000 tr min^{-1}, en utilisant pour cela les courbes courant-tension d'électrode 1, 1' de l'expérience 6.1 et la valeur de la surface de l'électrode de cuivre.

• Reporter sur la même feuille, dans le même domaine de tension d'électrode, la courbe densité de courant-tension de l'électrode de platine (expérience 6.2) pour la même vitesse de rotation de l'EDT, en utilisant les courbes courant-tension d'électrode 4, 4' et la valeur de la surface de l'électrode de platine.

• En supposant que les cinétiques de réduction de Fe^{III} sur Cu et Pt sont identiques, au moins dans le domaine de tension considéré, déduire des deux tracés précédents et reporter sur la même feuille de papier millimétré la courbe densité de courant-tension caractéristique de l'oxydation du cuivre dans la solution d'étude (s'inspirer du schéma de la figure 1 pour effectuer ce tracé).

• Reprendre le travail précédent sur une deuxième feuille de papier millimétré (**feuille B**) en utilisant les résultats expérimentaux obtenus pour la vitesse de rotation de 500 tr min^{-1} (courbes courant-tension 2, 2' et 5, 5'), puis sur une troisième feuille (**feuille C**) pour les résultats obtenus en utilisant la seconde solution corrosive (courbes courant-tension 3, 3' et 6, 6').

• Déterminer la densité du courant de corrosion du cuivre dans les trois conditions expérimentales utilisées et indiquer comment varie cette densité de courant avec l'agitation de la solution (vitesse de rotation de l'électrode de cuivre) et la concentration initiale en Fe^{III} au sein de la solution.

• Calculer dans les mêmes conditions l'épaisseur de cuivre (en µm) qui serait consommée par heure d'immersion dans chacune des solutions corrosives, à vitesse de rotation d'électrode constante, en utilisant les données: M_{Cu} = 63,54 g mol^{-1}, ρ_{Cu} = 8,92 g cm^{-3} et la loi de Faraday.

• La vitesse de corrosion du cuivre pourrait-elle être considérée comme constante au cours d'une attaque de longue durée de ce métal par Fe^{III} ? Pourquoi ? Pour répondre à ces questions, faire un schéma du profil de concentration (concentration vs. distance à l'interface électrode / solution) de Fe^{III} dans l'électrolyte pour différents temps.

• Quel paramètre expérimental peut être facilement modifié pour accélérer la vitesse d'attaque du cuivre dans la technique de gravure électrochimique de ce métal, par rapport aux conditions expérimentales utilisées dans ce TP ?

II.4- CORROSION GALVANIQUE : EXEMPLES DES COUPLES Fe-Cu, Zn-Fe, Fe-Cr

1- PRÉSENTATION DU TP

1.1- Corrosion galvanique

La corrosion uniforme d'un échantillon métallique est la forme de corrosion la mieux prévisible et la moins dangereuse, puisque, pour une application pratique donnée, il suffit de dimensionner la pièce métallique en fonction de sa vitesse de corrosion et de sa durée de vie souhaitée. Les formes de corrosion localisées, par exemple la corrosion sélective d'un composant d'un alliage, la corrosion localisée aux joints de grain, la corrosion par piquration, sont plus pernicieuses, pouvant entraîner une fragilisation locale d'une pièce métallique globalement en bon état mécanique.

Une autre forme de corrosion, appelée corrosion galvanique[8], résulte de la mise en contact de métaux ou alliages différents en présence d'une solution conductrice ionique, phase aqueuse par exemple, et ainsi de la création d'une pile électrochimique locale, à la jonction des différents matériaux, dont le pôle (+), c'est à dire le métal ou alliage le plus "noble" fonctionne globalement dans le sens de la réduction (il est ainsi protégé de la corrosion) et le pôle (–), qui est le métal ou alliage le moins "noble", fonctionne globalement dans le sens de l'oxydation (sa vitesse de corrosion augmente en présence de l'autre élément du couple galvanique).

Le tracé de diagrammes d'Evans permet de prévoir les risques de corrosion (corrosion galvanique) ou au contraire les conditions de protection contre la corrosion (utilisation d'une "anode sacrificielle") d'un métal par couplage galvanique avec d'autres métaux ou alliages.

1.2- Choix des systèmes d'étude

Le risque de corrosion métallique par couplage galvanique est très fréquent, puisqu'il existe dès que l'on met en contact deux métaux ou alliages différents et une solution conductrice ionique. Le plomb, la fonte ont été, et l'acier, le cuivre sont utilisés dans les circuits de distribution d'eau ou de chauffage et les jonctions métal-métal ou métal-alliage qui en résultent au niveau des raccords et des soudures sont des exemples de couples galvaniques. L'exemple pratique traité dans ce TP est celui d'une jonction Fe-Cu.

[8] L'adjectif galvanique, utilisé en hommage à L. Galvani rendu célèbre à la fin du XVIII ème siècle par ses expériences sur l'excitabilité électrique des pattes de grenouilles, est consacré par l'usage. Pourtant ce fût A. Volta, et non L. Galvani, qui le premier réalisa et étudia une pile électrochimique en 1799.

Le dépôt de couches minces métalliques à la surface de métaux ou alliages corrodables est une méthode usuelle de protection contre la corrosion : tôles d'acier galvanisé des voitures, pièces nickelées, chromées, etc. Le substrat métallique est parfaitement protégé de la corrosion par la couche superficielle tant que celle-ci est exempte de défauts. Par contre, un risque de corrosion galvanique apparaît dès lors que la couche superficielle est endommagée localement, laissant le substrat métallique à nu. L'apparition ou non d'une corrosion galvanique du substrat dépend dans ce cas de la nature respective du substrat et de la couche mince sensée le protéger de la corrosion. Deux exemples sont traités expérimentalement dans ce TP : le couplage galvanique résultant d'un défaut dans une couche mince de zinc sur une tôle d'acier galvanisé (couple galvanique Zn-Fe pour simplifier) ou d'un défaut dans une couche superficielle de chrome sur un substrat d'acier (couple galvanique Fe-Cr pour simplifier).

La solution normalisée utilisée pour les études de corrosion est une solution aqueuse de NaCl 3 % en poids. Dans ce TP, on utilise par contre une solution aqueuse d'H_2SO_4 10^{-1} M pour augmenter la vitesse de corrosion des échantillons métalliques. Le principe de l'étude est néanmoins inchangé.

1.3- Bibliographie

- M. Pourbaix, Atlas d'Équilibres Électrochimiques, Ed. Gauthier-Villars (1963).
- J. Sarrazin et M. Verdaguer, L'oxydoréduction, Concepts et Expériences, Ellipses, Ed. Marketing (1991).
- D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surfaces des Métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1993).
- J.-P. Diard, B. Le Gorrec et C. Montella, Cinétique Électrochimique, Hermann (1997).

2- PRÉVISION DES RISQUES DE CORROSION GALVANIQUE

Lorsqu'on désire étudier les risques de corrosion résultant de la mise en contact de deux métaux ou alliages différents (M' et M" pour simplifier la notation) en présence d'une solution conductrice ionique, on réalise deux électrodes formées des matériaux M' et M" en respectant le rapport des surfaces des deux métaux ou alliages en présence dans l'assemblage considéré (par exemple, un défaut dans une couche mince de zinc déposée sur une tôle d'acier peut être simulé par une électrode de fer de petite surface et une électrode de zinc de grande surface), on mesure les tensions d'abandon des deux électrodes prises séparément au contact de la solution corrosive, ce qui permet de connaître les polarités (pôle (+), pôle (–)) des deux métaux ou alliages dans la pile électrochimique qu'ils constituent lorsqu'ils sont reliés par un conducteur électronique, et enfin on trace les courbes courant-tension des deux électrodes pour déterminer les conditions de corrosion du métal ou alliage le moins "noble" du couple galvanique.

Notons que les deux électrodes pouvant avoir des surfaces différentes pour tenir compte de la géométrie de la jonction métallique étudiée, le courant, et non la densité du courant, est utilisé dans le tracé des diagrammes d'Evans.

Le principe de l'étude est indiqué sur les figures 1A et 1B. Dans l'exemple choisi, M' est le métal ou alliage le moins "noble", c'est à dire que sa tension d'abandon au contact de la solution est inférieure à celle de l'échantillon M". Lorsque l'échantillon M' est seul au contact de la solution, il se corrode au potentiel E_{cor} avec un courant de corrosion $I_{cor} = I_1(E_{cor})$ comme indiqué dans le TP II.3 et sur le schéma de la figure 1A. La courbe courant-tension globale de l'électrode M', I'-E, résulte de l'addition, pour chaque valeur du potentiel E, de la courbe partielle d'oxydation du métal ou alliage, I_1-E, et de celle, I_2-E, de réduction de l'oxydant (H^+ par exemple) responsable du processus de corrosion de ce matériau. C'est le cas par exemple de la corrosion du métal Zn au contact d'une solution acide désaérée, avec formation de Zn^{2+} et H_2 à l'interface Zn / solution. L'autre métal ou alliage, M", est plus "noble" que M' (par exemple Cu par rapport à Zn) et la partie cathodique de sa courbe courant-tension, I"-E, est seule représentée sur la figure 1A.

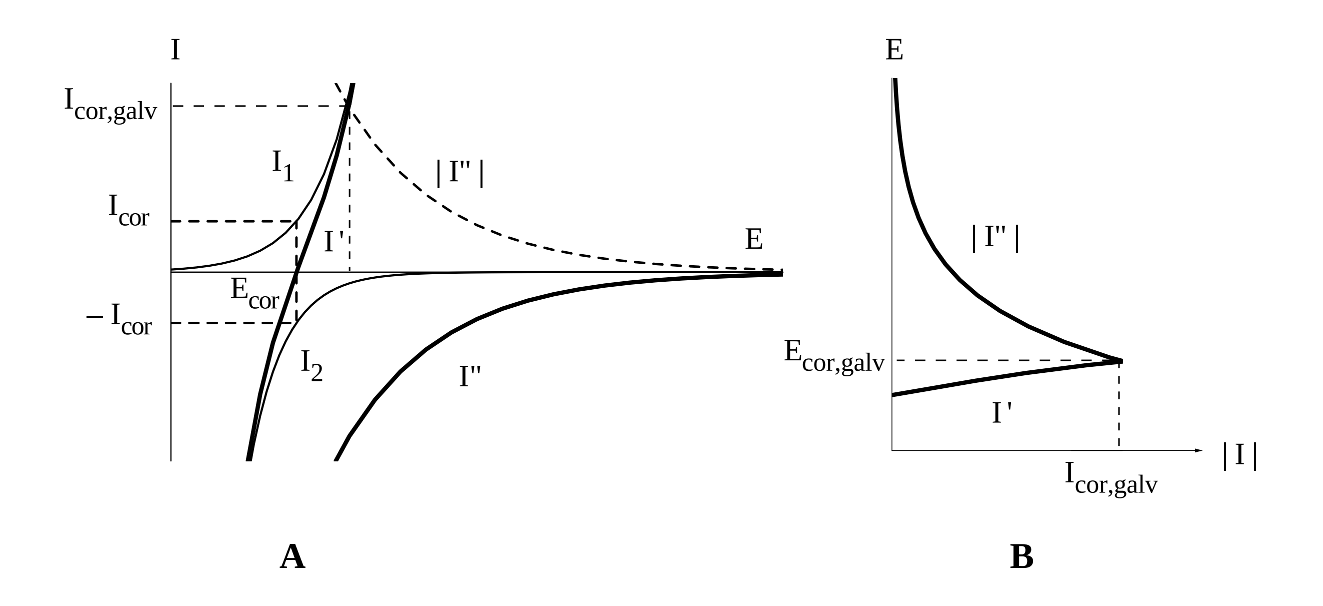


Fig. 1: Schémas de principe de la corrosion d'un métal ou alliage M' par couplage galvanique avec un autre métal ou alliage M" plus "noble". **A**- Allures des courbes courant-tension pour les deux électrodes M' et M" et principe de détermination du courant de corrosion de M'. **B**- Représentation conventionnelle du diagramme d'Evans du couple galvanique M'-M".

Pour prédire le comportement électrochimique de la jonction M'-M" au contact de la solution corrosive, il faut chercher sur les courbes courant-tension globales des deux électrodes, I'-E et I"-E, les points de fonctionnement tels que le potentiel soit le même pour M' et M" et les

courants soient égaux en valeur absolue (I’ + I” = 0, soit I’ = | I” |) puisque ces deux conditions sont naturellement vérifiées pour la jonction M’-M” à l’abandon au contact de la solution corrosive. Le point de fonctionnement correspondant peut être facilement déterminé, en portant la valeur absolue de I” en fonction de E sur la figure 1A (tracé en pointillé), comme le point d’intersection des deux courbes courant-tension, de coordonnées $E_{cor,galv}$ et $I_{cor,galv}$. Dans le couple M’-M”, le métal ou alliage le moins “noble”, soit M’ dans l’exemple choisi, voit sa vitesse de corrosion augmenter, passant de $I_{cor} = I_1(E_{cor})$ pour M’ isolé à $I_{cor,galv} = I_1(E_{cor,galv})$ lors de sa mise en contact avec M”. A l’inverse, le métal ou alliage le plus “noble”, soit M” dans l’exemple choisi, est protégé contre la corrosion puisque le potentiel d’abandon de l’électrode composite M’-M” est très inférieur au potentiel d’abandon de M” seul au contact de la solution corrosive. L’indice “cor” utilisé dans les symboles $E_{cor,galv}$ et $I_{cor,galv}$ de la figure 1 est donc caractéristique de l’élément le moins “noble” du couple galvanique.

Ce risque de corrosion du métal ou alliage M’ au contact de M” peut d’ailleurs être mis à profit pour protéger M” de la corrosion en sacrifiant M’. C’est le principe de la méthode de protection contre la corrosion fondée sur l’utilisation d’une anode sacrificielle, mise en oeuvre par exemple pour la protection des coques de navires contre la corrosion marine par mise en contact de la coque en acier avec des pièces de zinc, magnésium ou alliages de ces métaux et de l’eau de mer comme conducteur ionique.

La représentation de la figure 1A, courant en fonction de la tension ou potentiel d’électrode, est celle des électrochimistes cinéticiens; les corrosionistes utilisent plutôt la représentation de la figure 1B pour tracer les diagrammes d’Evans où l’on porte le potentiel d’électrode en fonction de la valeur absolue du courant. Les deux représentations sont bien sur équivalentes.

D’un point de vue pratique, deux méthodes peuvent être mises en oeuvre pour tracer les courbes courant-tension des électrodes M’ et M” : le tracé à l’aide d’une régulation électrochimique (potentiostat ou intensiostat) et celui réalisé en faisant débiter la pile électrochimique constituée par les métaux ou alliages M’ et M” sur une résistance variable. Ces deux méthodes sont mises en oeuvre dans ce TP.

3- MATÉRIEL, ÉLECTRODES ET SOLUTION

3.1- Matériel

- régulation électrochimique : potentiostat PRT 10-0.5 Tacussel ou PJT 24-1 Radiometer,
- millivoltmètre numérique, milliampèremètre,
- boîte de résistances,
- support d’électrodes,
- agitateur magnétique et barreau aimanté,
- béchers (100 et 250 ml).

3.2- Électrodes

- électrode de référence : électrode au calomel saturée (ECS) munie de son allonge contenant une solution de KNO_3 0,1 M.
- électrode auxiliaire : fil en platine.
- électrodes de travail : électrodes métalliques: Cu, Fe et Cr enrobées dans une résine isolante et résistante aux réactifs chimiques et plaque de zinc.

L'état de la surface de chaque électrode doit être bien défini pour faire des mesures électrochimiques. Dans ce TP, les électrodes de travail subissent un polissage mécanique puis un nettoyage à l'eau distillée avant expérience, selon le protocole ci-après. Ce traitement doit être recommencé chaque fois que l'état de surface de l'électrode a été modifié au cours d'une expérience.

Mode de préparation des électrodes :

- Cu et Fe : polissage au papier abrasif grade 1200 sous circulation d'eau (un disque abrasif différent doit être utilisé impérativement pour chaque métal sur la polisseuse; chaque disque est repéré par le symbole chimique du métal correspondant; quelques secondes de polissage suffisent en pratique), puis rinçage à l'eau distillée et séchage au papier essuie-tout.
- Électrode Zn de grande surface : polissage à sec avec du ruban abrasif (hors polisseuse) puis rinçage à l'eau distillée et séchage.
- Cr : pas de polissage mécanique mais nettoyage à l'eau distillée et séchage.

3.3- Solution

La solution suivante est disponible en salle de TP:

- H_2SO_4 10^{-1} M.

4- EXPÉRIENCES

4.1- Couple galvanique Fe-Cu

Cette jonction métallique est réalisée en pratique dans des circuits de distribution d'eau, de chauffage, d'échange de chaleur où les deux matériaux sont utilisés pour la tuyauterie. Deux électrodes de fer et de cuivre de surfaces voisines sont utilisées pour simuler un raccord de tuyauterie. L'étude est tout d'abord réalisée en faisant débiter la pile Fe / solution / Cu sur une résistance variable puis par tracé des courbes courant-tension des deux électrodes Fe et Cu à l'aide d'une régulation électrochimique.

Étude de la pile Fe / solution / Cu en décharge

• Polir les électrodes de cuivre et de fer selon le protocole du § 3.2 puis observer leur état de surface. Placer sur leur support ces deux électrodes et l'électrode de référence. Verser 50 ml environ de la solution d'étude dans un bécher propre de 100 ml puis y plonger les électrodes et un barreau aimanté. Maintenir une agitation moyenne constante de la solution (une agitation identique sera conservée au cours des expériences suivantes).

• Mesurer la tension d'abandon de chaque électrode Fe et Cu par rapport à la référence ECS en utilisant un millivoltmètre numérique et en déduire les polarités des deux électrodes dans une pile Fe / solution / Cu.

• Réaliser le montage de la figure 2 en choisissant la valeur maximale de la résistance de décharge ($r = 10^5\ \Omega$) et en tenant compte des polarités déterminées précédemment pour les deux électrodes Fe et Cu afin de brancher correctement le milliampéremètre dans le circuit.

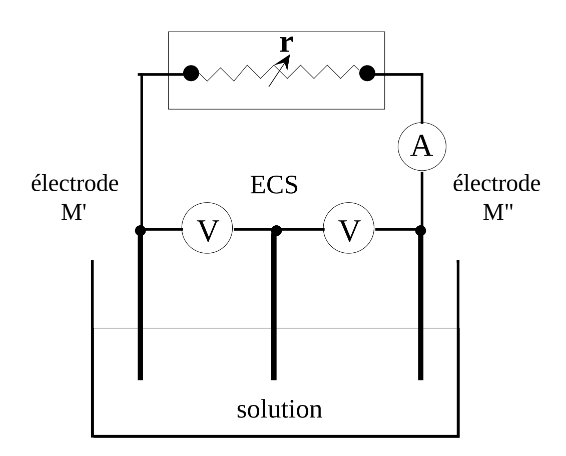


Fig. 2: Schéma de principe du tracé du diagramme d'Evans du couple galvanique M'-M" par décharge de la pile électrochimique M' / solution / M" sur résistance variable.

• Mesurer les tensions sous courant des deux électrodes Cu et Fe par rapport à la référence ainsi que l'intensité du courant débité par la pile lorsque ces valeurs sont à peu près constantes.

• Diminuer ensuite la valeur de la résistance r par décade, et, pour chaque valeur de résistance, refaire les mesures précédentes. Penser à choisir une gamme de mesure du courant peu sensible avant chaque diminution de r, puis augmenter la sensibilité si nécessaire pour faire la mesure, ceci afin de ménager le milliampéremètre !

• Soit I_{max} la valeur maximale du courant de décharge de la pile mesuré pour une résistance de décharge nulle (la pile n'est pas en court-circuit car elle débite alors sur la résistance interne du milliampéremètre, soit quelques dizaines d'ohms pour l'échelle de mesure la plus sensible (d'ailleurs, comment peut-on déterminer la valeur de cette résistance interne à partir des mesures précédentes ?)). La valeur de I_{max} sera nécessaire par la suite.

• A la fin de l'expérience, observer l'état de surface des électrodes Cu et Fe, puis les polir si nécessaire.

Tracés des courbes courant-tension d'électrodes avec une régulation électrochimique

• Réaliser le montage de la figure 3, avec une régulation PRT 10-0,5, en prenant l'électrode de fer comme électrode de travail et le fil de platine comme électrode auxiliaire. On peut également utiliser une régulation PJT 24-1 en mode intensiostat (galvanostat pour le constructeur) pour faire les expériences.

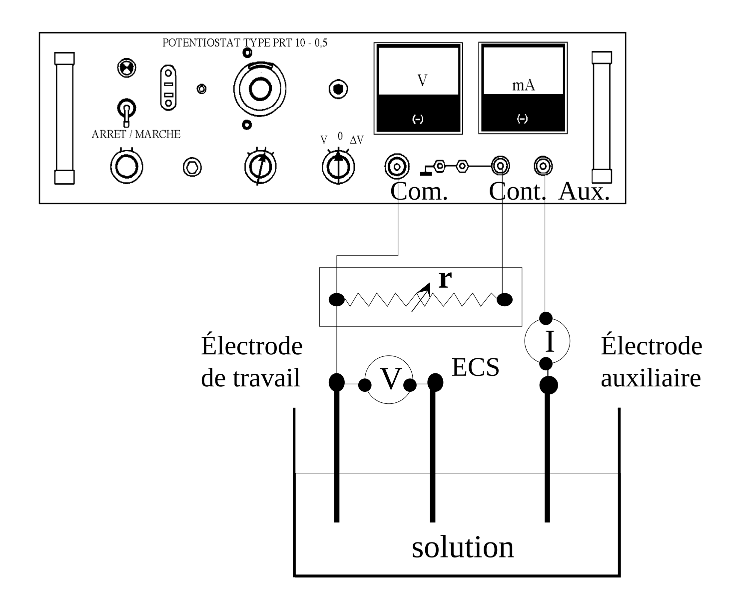


Fig. 3: Schéma du montage intensiostatique (courant constant imposé dans la cellule électrochimique), réalisé avec une régulation PRT, pour le tracé de la courbe courant-tension de l'électrode de travail de la cellule.

• Conserver la même agitation de la solution que précédemment et mesurer la tension de l'électrode de fer par rapport à celle de référence (lorsque cette tension est à peu près constante) pour une dizaine de valeurs du courant prises dans l'intervalle [0, 2 I_{max}], I_{max} ayant été déterminé précédemment, en imposant le même sens de fonctionnement de l'électrode de fer que celui observé précédemment dans la pile Fe / solution / Cu en décharge (le pôle (+) dans un générateur électrochimique en décharge fonctionne dans le sens de la réduction, le pôle (–) dans celui de l'oxydation). Mettre la régulation PRT ou PJT en position attente après l'expérience.

• Reprendre l'expérience précédente en remplaçant l'électrode de fer par celle de cuivre et en imposant le même sens de fonctionnement (oxydation ou réduction ?) de cette électrode que celui observé précédemment dans la pile Fe / solution / Cu en décharge. Mettre la régulation PRT ou PJT en position attente après l'expérience.

4.2- Couple galvanique Fe-Zn

Changer la solution dans le bécher (vider la solution usée dans le bidon de récupération prévu à cet effet) et reprendre l'ensemble des expériences du § 4.1 en utilisant une électrode de fer de petite surface (0,03 cm^2) et une électrode de zinc de grande surface (50 cm^2) simulant un défaut ponctuel d'une couche mince superficielle de zinc sur une tôle d'acier (acier galvanisé).

4.3- Couple galvanique Fe-Cr

Changer la solution dans le bécher (vider la solution usée dans le bidon de récupération prévu à cet effet) et reprendre l'ensemble des expériences du § 4.1 en utilisant une électrode de fer de petite surface (0,03 cm^2) et une électrode de chrome de grande surface (7 cm^2) simulant un défaut ponctuel d'une couche mince superficielle de chrome sur une tôle d'acier (acier chromé).

→ A la fin des expériences, rincer les électrodes et les béchers avec de l'eau distillée. Ranger l'électrode de référence ECS dans son tube de protection contenant une solution saturée en KCl. Vider l'allonge, la rincer abondamment avec de l'eau distillée et laisser tremper son extrémité comportant une pastille poreuse dans de l'eau distillée.

5- COMPTE-RENDU

• Pour chaque couple galvanique M'-M" étudié:

- tracer le diagramme d'Evans du couple, d'une part à partir des résultats de décharge de la pile M' / solution / M" sur résistance variable et d'autre part à partir du tracé intensiostatique des courbes courant-tension des deux électrodes M' et M", et comparer les deux graphes,

- en déduire quel métal se corrode et quel métal est protégé par couplage galvanique,

- déterminer le courant de corrosion galvanique du métal le moins "noble" du couple,

- écrire, en les justifiant thermodynamiquement, les réactions prévisibles à la surface de chaque électrode du couple galvanique au potentiel $E_{cor,galv}$, en plaçant ce potentiel mixte par rapport aux potentiels thermodynamiques des couples redox mis en jeu dans le processus de corrosion,

- calculer l'épaisseur de métal corrodé consommée par jour (exprimée en µm), en supposant la vitesse de corrosion constante dans le temps et en utilisant les données suivantes : M_{Fe} = 55,85 g mol^{-1}, ρ_{Fe} = 7,86 g cm^{-3}, M_{Zn} = 65,37 g mol^{-1}, ρ_{Zn} = 7,14 g cm^{-3} ainsi que la loi de Faraday.

• Sur un diagramme d’Evans, par exemple celui du couple galvanique Fe-Cu, montrer quel est le point de fonctionnement de chaque métal du couple lorsqu’une chute ohmique existe entre les deux métaux. Envisager par exemple le cas d’une résistance de 100 Ω.

• Comparer les avantages et les inconvénients du traitement de surface d’une tôle d’acier par dépôt d’une couche mince de zinc ou de chrome.

• A partir des résultats expérimentaux obtenus, expliquer le principe de la protection d’une coque de navire contre la corrosion marine par mise en contact de cette coque en acier avec des blocs de zinc et de l’eau de mer.

ANNEXE

RÉGULATIONS EN TENSION OU COURANT POUR L'ÉTUDE DES SYSTÈMES ÉLECTROCHIMIQUES

1- INTRODUCTION

Les variables électriques telles que la tension d'électrode, le courant d'électrolyse, la charge électrique, sont utilisées pour caractériser les systèmes électrochimiques. Un préalable à l'étude cinétique d'une réaction d'électrode est souvent le tracé de la caractéristique courant-tension de l'électrode, soit en régime statique (ou stationnaire), soit en régime dynamique. Ceci nécessite l'utilisation d'une cellule électrochimique à trois électrodes et d'un dispositif de régulation électrique de cette cellule.

Une alimentation électrique stabilisée munie d'un diviseur de tension, selon le schéma de la figure 1 où l'électrode 1 est le pôle (+) et l'électrode 2 le pôle (–) de la cellule électrochimique, permet de contrôler et de maintenir constante la ddp U aux bornes de cette cellule :

$U = E_1 - E_2 = c^{te}$.

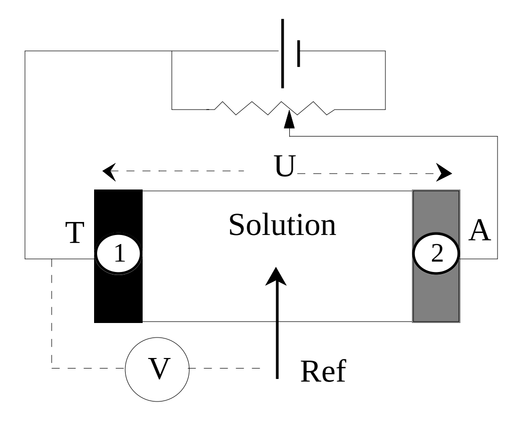


Fig. 1: Contrôle de la ddp aux bornes d'une cellule électrochimique par une alimentation stabilisée.

Supposons que l'électrode 1 soit l'objet de l'étude cinétique : elle reçoit le nom d' **électrode de travail** (T) et l'électrode 2 celui d'**électrode auxiliaire** (A). Dans ce cas :

$U = E_T - E_A = c^{te}$,

E_T et E_A étant mesurés par rapport à l'**électrode de référence** (Ref) de la cellule.

Si l'on veut tracer la courbe courant-tension (I-E_T) caractéristique de l'électrode de travail en régime stationnaire, il est nécessaire de contrôler soit la tension d'électrode E_T soit le courant d'électrolyse I. Supposons que l'on désire maintenir $E_T = c^{te}$.

Ceci peut être réalisé à l'aide de l'alimentation stabilisée de la figure 1, à condition que les propriétés de l'électrode auxiliaire et plus particulièrement de l'interface électrode auxiliaire / solution, ainsi que les propriétés de la solution (résistivité par exemple) ne soient pas modifiées au cours de l'expérience. Dans ce cas E_A est constant et en conséquence E_T l'est également.

La modification d'une ou plusieurs des propriétés précédentes entraîne par contre une variation de E_A dans le temps et en conséquence celle de E_T puisque $U = E_T - E_A = c^{te}$. La tension de l'électrode de travail n'est alors plus contrôlée. L'expérimentateur doit donc agir sur la valeur de U lorsque E_A ou I varie pour que celle de E_T soit maintenue constante.

Cet asservissement manuel a été le point de départ de la conception de régulations adaptées à la commande des systèmes électrochimiques, assurant un mode de fonctionnement potentiostatique ($E_T = c^{te}$) ou intensiostatique ($I = c^{te}$) de l'électrode de travail dans une cellule électrochimique à trois électrodes. Ces régulations sont respectivement appelées **potentiostat** et **intensiostat** ou **galvanostat**.

2- PRINCIPES DE FONCTIONNEMENT

Le fonctionnement d'une régulation électrique d'une cellule à trois électrodes, appelée dans ce texte **régulation électrochimique**, est dans son principe équivalent à celui d'un amplificateur opérationnel (A.O.), selon les schémas ci-dessous.

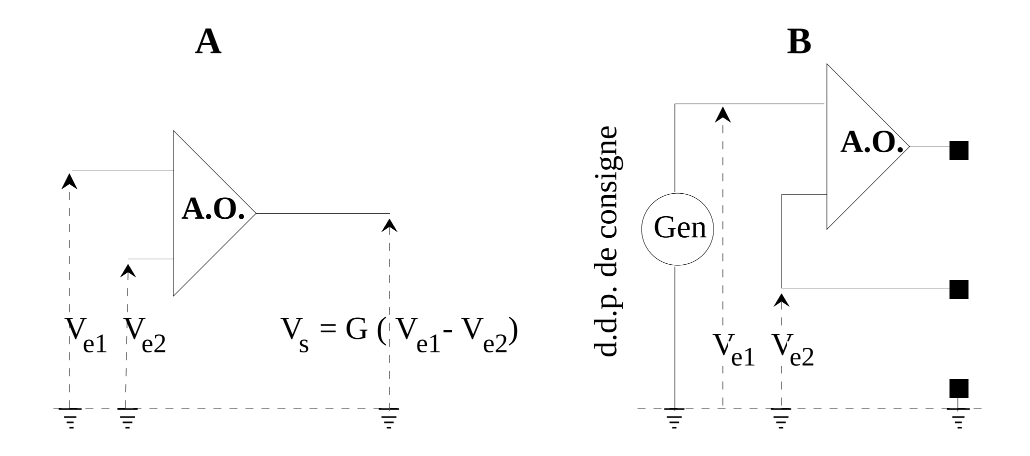


Fig. 2: Principe de fonctionnement d'une régulation électrochimique.
A- Amplificateur Opérationnel, B- Asservissement d'une ddp.

Un tel amplificateur, alimenté par une ddp V_{e1} sur l'une de ses bornes d'entrée et une ddp V_{e2} sur l'autre, fournit une ddp de sortie V_s égale à la différence des ddp d'entrée multipliée par le gain d'amplification G (Fig. 2A) :

$V_s = G (V_{e1} – V_{e2})$.

V_{e1} peut être par exemple une ddp de consigne délivrée par un générateur électrique et V_{e2} la ddp que l'on désire asservir (Fig. 2B). Pour un gain d'amplification G très élevé :

$V_s / G \approx 0 \Rightarrow V_{e1} – V_{e2} \approx 0$

et V_{e2} est asservi à la ddp de consigne V_{e1}. Le principe d'asservissement d'une ddp, selon le schéma 2B, peut être appliqué à la régulation en tension ou en courant d'une cellule électrochimique comprenant trois électrodes : l'électrode de travail que l'on désire étudier, une électrode de référence et une électrode auxiliaire.

3- RÉGULATION EN TENSION PAR UN POTENTIOSTAT

Le principe de fonctionnement d'une régulation en tension d'un système électrochimique est donné sur la figure 3 où l'amplificateur opérationnel est symbolisé par la lettre P pour potentiostat. La ddp asservie est celle entre la borne “contrôlée” et la borne “commande” de la régulation.

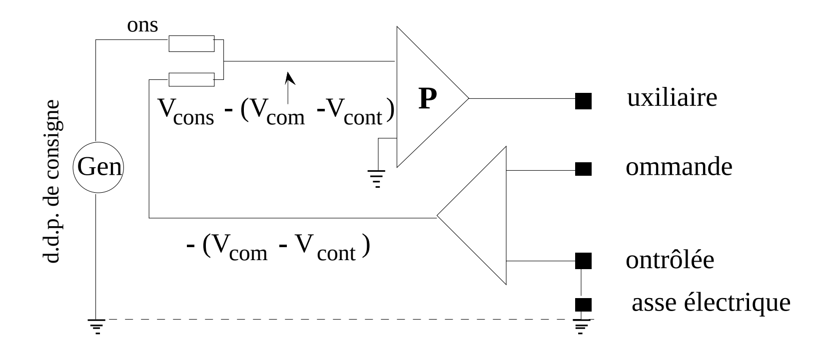


Fig. 3: Principe de fonctionnement d'une régulation électrochimique en tension.

Les connexions entre la régulation en tension et la cellule à trois électrodes sont celles de la figure 4. La borne “contrôlée”, mise à la masse électrique de la régulation, est reliée à l'électrode de travail de la cellule. La borne “commande” est reliée à l'électrode de référence et la borne “auxiliaire” à l'électrode auxiliaire de la cellule.

La tension de l’électrode de travail par rapport à la référence est alors asservie à la ddp de consigne, à condition de ne pas atteindre la limite en courant ou en tension du potentiostat. Ces limites sont données par le produit V × I qui indique la différence de potentiel maximale entre les bornes “contrôlée” et “auxiliaire” et le courant maximal que peut fournir la régulation (respectivement 10 V et 0,5 A pour le potentiostat utilisé en TP : Potentiostat PRT 10 - 0,5).

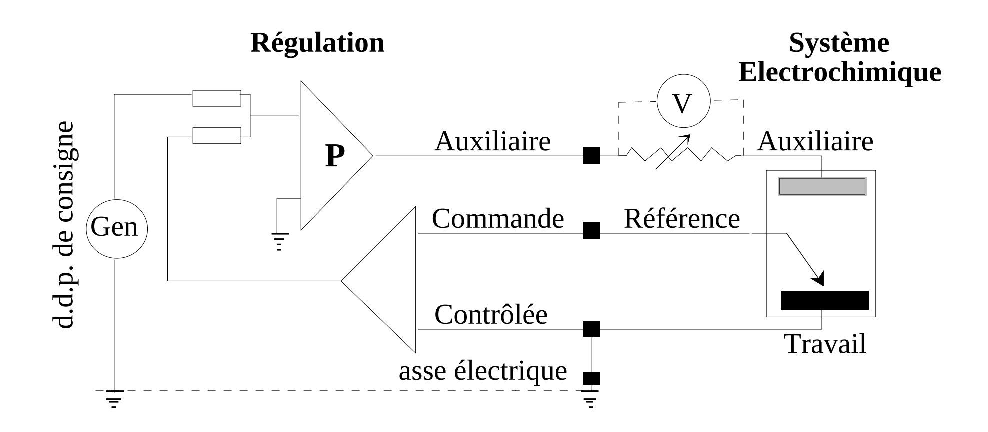


Fig. 4: Régulation de la tension de l’électrode de travail dans une cellule à trois électrodes par un potentiostat.

→ Le **montage potentiostatique** de la figure 4, qui permet de contrôler la ddp entre l’électrode de travail et l’électrode de référence, doit être distingué du montage de la figure 1 (montage potentiométrique) qui permet de fixer la ddp entre l’électrode de travail et l’électrode auxiliaire.

La ddp de consigne de la régulation potentiostatique peut être fournie par une alimentation stabilisée ou être celle d'un générateur interne du potentiostat. Une plage de ddp de − 5 à + 5 V est le plus souvent suffisante pour l'étude cinétique des systèmes électrochimiques. La ddp de consigne peut également être fournie par un générateur externe ou être la somme de deux ddp fournies l’une par un générateur interne et l’autre par un générateur externe. La régulation peut ainsi être programmée dans sa bande passante (une régulation électrochimique se comporte comme un filtre linéaire passe-bas dont la fréquence de coupure varie de 10 à 100 KHz pour la plupart des modèles) à l'aide de générateurs de rampes, de sinusoïdes, de créneaux, etc... Le mode de commande de l’électrode de travail est dit **potentiodynamique** dans ce cas (E_T = f(t) imposé).

La mesure du courant qui traverse la cellule électrochimique peut être effectuée en utilisant un ampèremètre dans le circuit de l’électrode auxiliaire ou bien un voltmètre d’impédance suffisante aux bornes d’une résistance étalon R placée également dans le circuit de l’électrode auxiliaire (Fig. 4). Dans ce dernier cas, la ddp délivrée par le potentiostat entre ses bornes “contrôlée” et “auxiliaire” est égale à la somme de la ddp U aux bornes de la cellule électrochimique et de la chute ohmique dans la résistance étalon : $V_{cont} – V_{aux}$ = U + RI, aux résistances près des fils de

connexion. La résistance R doit être choisie de manière à ce que U + RI n'excède pas la valeur maximale permise par la régulation (10 V par exemple pour le potentiostat PRT utilisé en TP). On peut choisir R de sorte que RI soit de l'ordre de 1 V par exemple.

On peut aussi, pour mesurer le courant, utiliser un dispositif de mesure de tension à la sortie d'un convertisseur courant-tension placé dans le circuit de l'électrode de travail. Dans ce cas l'électrode de travail n'est plus reliée à la masse électrique de la régulation et la mesure du courant nécessite l'utilisation d'un appareil à entrées différentielles d'impédances suffisantes (enregistreur, oscilloscope, voltmètre...).

4- RÉGULATION EN COURANT À PARTIR D'UN POTENTIOSTAT

La commande en courant d'une cellule électrochimique peut être réalisée à partir d'une alimentation électrique classique, comme c'est le cas en milieu industriel. Cette commande peut également être réalisée à partir de la régulation en tension de la figure 3, mais on est obligé dans ce cas d'utiliser un dispositif extérieur à la régulation, comme indiqué sur la figure 5.

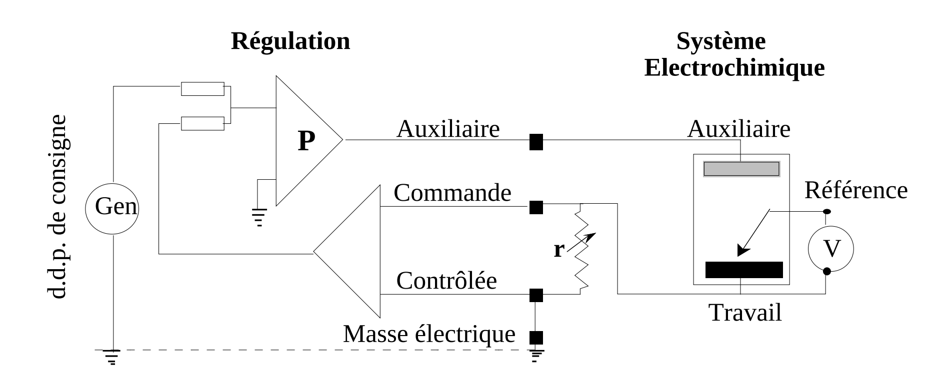


Fig. 5: Régulation en courant d'une cellule électrochimique réalisée à partir d'un potentiostat.

Dans ce montage, appelé par la suite **montage intensiostatique**, l'électrode de référence de la cellule n'est pas reliée directement à la régulation. Elle peut éventuellement être déconnectée sans perturber le fonctionnement de la régulation.

→ L'intensité du courant qui traverse l'électrode de travail, la solution et l'électrode auxiliaire, est fixée par le rapport ddp de consigne / résistance étalon (r) si l'on n'atteint pas la limite de régulation (10 V - 0,5 A pour le potentiostat PRT utilisé en TP). Ce rapport a le même signe que la ddp de consigne. C'est également le signe du courant à la surface de l'électrode de travail selon la convention des électrochimistes.

→ Les connexions entre les sorties de la régulation et les électrodes d'une cellule électrochimique commandée en courant (Fig. 5) sont différentes de celles réalisées pour une commande en tension (Fig. 4). C'est pourquoi, dans ce texte, afin d'éviter toute confusion entre le montage potentiostatique et le montage intensiostatique, les bornes de sortie de la régulation sont appelées “contrôlée” et “commande”, les termes “travail” et “référence” étant réservés aux électrodes de la cellule électrochimique.

→ Cette distinction n'a pas été faite par le constructeur au vu des inscriptions portées sur les bornes de sortie de la régulation électrochimique PRT. Ces inscriptions sont relatives au seul montage potentiostatique et peuvent entraîner des confusions dans la réalisation du montage intensiostatique. Il est donc recommandé en TP d'utiliser les termes de bornes de sortie “contrôlée”, “commande” et “auxiliaire” du potentiostat.

5- RÉGULATION EN TENSION OU COURANT PAR UN POTENTIOSTAT - INTENSIOSTAT (ou GALVANOSTAT)

Les régulations électrochimiques récentes, réalisées pour l'étude cinétique des systèmes électrochimiques, sont conçues pour la commande en tension ou courant des systèmes électrochimiques. Ces régulations sont généralement équipées d'un dispositif interne de conversion courant-tension placé dans le circuit de l'électrode de travail. Aucune sortie de la régulation n'est dans ce cas mise à la masse électrique. Les connexions entre la régulation et le système électrochimique sont alors celles de la figure 6.

Contrairement à ce qui a été vu pour un simple potentiostat (cf. encadré du § 4), les bornes de sortie d'un potentiostat-intensiostat prennent les noms des électrodes auxquelles elles sont reliées, c'est à dire “travail”, “référence” et “auxiliaire”, indépendamment du mode de fonctionnement de la régulation.

Lorsque la régulation fonctionne en mode potentiostatique, la mesure du courant est effectuée sur un multimètre à la sortie du convertisseur courant-tension. La valeur de r définit le rapport de conversion. Le potentiostat-intensiostat Radiometer PJT 24 - 1 (c'est à dire 24 V - 1 A) en salle de TP est un exemple de régulation électrochimique en tension ou courant.

Régulation Electrochimique **Système Electrochimique**

nt.
Pot.
P
Auxiliaire
Référence
Travail
d.d.p. de consigne
en
I

Fig. 6: Commande en tension (Pot.) ou en courant (Int.) de l'électrode de travail dans une cellule à trois électrodes, réalisée avec un potentiostat-intensiostat.